

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Michel BONNET

Les complexes simples et mixtes du cuivre avec l'ammoniac, la glycine et l'acide sulfosalicylique

Soutenue le 14 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS .

Président

J. - C. MERLIN

M^{lle} G. THOMAS .

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE CHIMIE (CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Michel BONNET

**Les complexes simples et mixtes du cuivre
avec l'ammoniac, la glycine et l'acide sulfosalicylique**

Soutenue le 14 Octobre 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. R. A. PÂRIS .

Président

J. - C. MERLIN

M^{lle} G. THOMAS .

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553416_0043

UNIVERSITE DE LYON.

=====

FACULTE DES SCIENCES.

=====

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

Professeurs (suite).

MM. BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
M. LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences .

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint.

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire.

M. ROUX.

1917

[illegible]

INTRODUCTION.

Les très nombreux complexes ou chélates simples du cuivre ont fait depuis longtemps l'objet de travaux variés ; il a fallu néanmoins attendre ces toutes dernières années pour voir l'intérêt se porter sur les complexes et chélates mixtes.

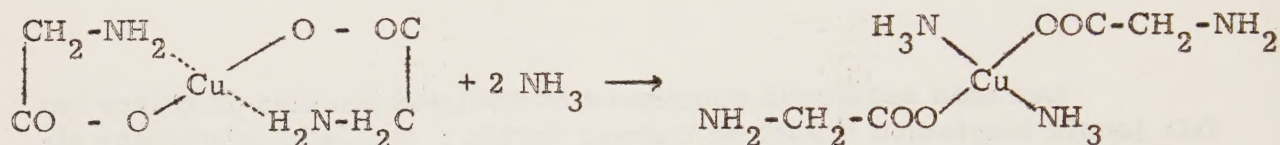
Dès la fin du siècle dernier, les travaux de JORGENSEN (43) et ceux de WERNER (100)(101) faisaient déjà état de chélates - complexes, tels $\text{Co(en)}_2 \text{Cl}_2$, $\text{Co(en)}_2 (\text{NH}_3)_2$, $\text{Co(en)}_2 \text{Br}_2$, $\text{Co(en)}_2 (\text{SCN})_2$, $\text{Co(en)}_2 \text{NH}_3 \text{Cl}$, ... (en = éthylènediamine), dans lesquels l'ion métallique est complexé en partie par des coordinats monodentés et en partie par des coordinats bidentés. Par contre, les données quantitatives concernant de tels systèmes faisaient totalement défaut, et même les travaux plus récents de BABKO (5)(6), KIDA (45), SHIMURA (84), TSUCHIDA et SHIMURA (96) entre autres ne s'attachent encore qu'à la mise en évidence des espèces mixtes, sans qu'il soit question de leurs constantes de stabilité.

Celles-ci apparaissent pour la première fois dans les études de ROSENBLATT (77), YONEDA (105), WATTERS, MASON et AARON (99) et WATKINS et JONES (98). Le premier a indiqué une constante approchée du chélate-complexe $\text{Cu(en)}_2 \text{NH}_3$; le second a étudié les systèmes $\text{Cu(en)}_2 \text{SO}_3$ et $\text{Cu(al)}_2 \text{SO}_3$ (al = alanine), pour lesquels il donne des constantes ; les trois suivants ont déterminé la stabilité de $\text{Cu(P}_2\text{O}_7)(\text{NH}_3)_2$ et les derniers, celle de Cu(en)(py)_2 , Cu(pn)(py)_2 et Cu(gly)(py)_2 (py = pyridine ; pn = propylènediamine ; gly = glycine).

La littérature fournit en outre un grand nombre d'exemples de chélates complexes du cobalt, étudiés essentiellement du point de vue de la structure et de l'isomérisie ; les autres cations métalliques, par contre, ne sont pas souvent pris en considération.

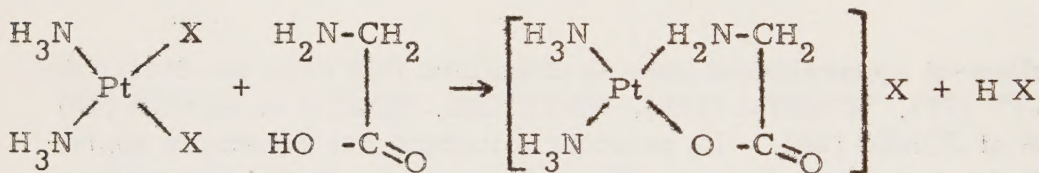
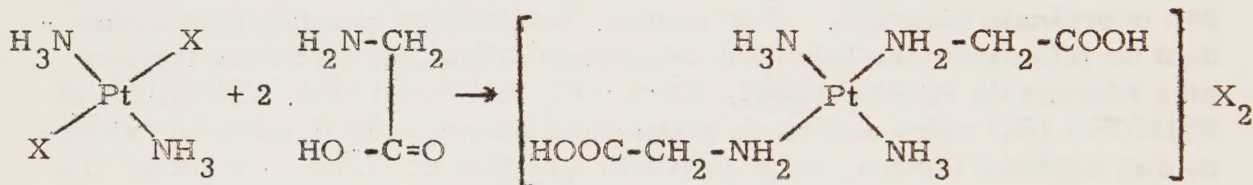
Il est à remarquer, par ailleurs, que, pour les premiers chélates complexes du cuivre étudiés, le métal apparaissait pentacoordiné,

ce qui n'est pas l'état le plus fréquemment rencontré dans les complexes cuivriques. Par contre, LEY (52) signalait au début du siècle qu'en solution aqueuse, le glycinate de cuivre peut fixer deux molécules d'ammoniac, conduisant au composé $\text{Cu}(\text{gly})_2(\text{NH}_3)_2$, isolé à l'état solide ; cette addition d'ammoniac aurait cependant pour effet de détruire le chélate en le transformant en complexe suivant le schéma :



Cette suppression des cycles de chélation permettrait au cuivre de conserver sa tétracoordination.

Il est néanmoins possible d'espérer obtenir une espèce complexe dans laquelle le métal serait tétracoordiné et le cycle de chélation conservé : c'est ainsi que GRINBERG (38) a pu montrer qu'un complexe aminé du platine pouvait donner, avec la glycine, les deux réactions suivantes :



Le composé formé à partir de l'isomère *cis* est à la fois un chélate et un complexe habituel dans lequel la tétracoordination du métal est satisfaite par deux molécules d'ammoniac et un anion glycinate. De tels composés ont déjà été mis en évidence et étudiés quantitativement par les auteurs cités plus haut (98)(99) et par MAKI, KIDA et TSUCHIDA (53)[sur $\text{Ni C}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{CN})_2$].

Tout récemment, RAO et SUBRAHMANYA (75) ont fait une étude très détaillée des complexes du cadmium et du plomb avec divers amino-acides ; et de l'influence de différents milieux : alcalin, ammoniacal, carbonaté.. Ils ont ainsi pu mettre en évidence par polarographie des chélates complexes des types $\text{Cd}(\text{L})_2\text{CO}_3$, $\text{CdL}_2(\text{NH}_3)_4$ et PbL_2CO_3 (L représentant la forme chélatante de l'acide-amino), dont ils ont déterminé la stabilité.

A la suite d'études approfondies effectuées dans ce Laboratoire par R. P. MARTIN sur la chélation mixte du cuivre et du nickel, nous avons transposé la méthode potentiométrique qui avait fait ses preuves au cas de systèmes résultant de l'interaction simultanée de coordinats mono- et bidentés sur un cation métallique et en particulier aux systèmes cuivre-ammoniac-glycine et cuivre-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique; dans ceux-ci apparaît une compétition entre la fixation sur l'ion cuivrique, de molécules coordinantes d'ammoniac et d'anions chélatants glycinate ou sulfosalicylate,

Dans la mesure où la tétracoordinence du cuivre est conservée, il faut s'attendre à rencontrer dans ce système le cuivre sous les 9 formes suivantes : Cu^{++} , CuNH_3^{++} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{++}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, CuL , CuL_2 (L : agent chélatant), CuNH_3L et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{L}$. Ces deux espèces ternaires sont les seules possibles si l'on admet que le cycle de chélation, très stable, ne peut être détruit comme le supposait LEY.

Cette étude sera divisée en quatre parties principales. La première traitera des techniques expérimentales utilisées et des différentes méthodes d'exploitation des résultats. L'étude quantitative des 3 systèmes simples formés par le cuivre(II) avec successivement l'ammoniac, la glycine et l'acide sulfosalicylique fera l'objet de la seconde. La troisième sera consacrée à l'étude des 2 systèmes mixtes cuivre-ammoniac-glycine et cuivre-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique. Enfin, la dernière s'attachera à une brève étude des composés cristallisés.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de LYCN sous la direction de Monsieur le Professeur René A. PÂRIS.

Qu'il trouve ici notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé, l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ce travail et les conseils précieux qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur Jean-Claude MERLIN et Mademoiselle Germaine THOMAS, Maître de Conférences, qui nous ont dispensé leur enseignement au cours du Certificat de 3ème Cycle de Chimie Structurale, ont bien voulu accepter d'examiner notre travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique en la personne de son Directeur, Monsieur le Professeur JACQUINOT, de l'appui matériel qu'il nous a accordé.

Le concours du Centre de Calcul Scientifique de l'Université de LYON nous a été précieux ; nous en remercions son Administrateur, Monsieur REYNIER et ses collaborateurs.

Enfin, nous ne saurions omettre de remercier particulièrement René-Paul MARTIN pour le temps qu'il a bien voulu consacrer à nous initier aux méthodes qu'il avait mises au point, et pour les conseils patients qu'il nous a constamment prodigués.

SYMBOLES UTILISES.

$[M]_t$	: concentration totale du groupe central
$[L]_t, [L']_t$	: concentrations totales des coordinats L et L'
$[H]_t$	: concentration totale en acide
$[M]$	: concentration du groupe central libre
$[L], [L']$	: concentrations des coordinats L et L' libres
$[H]$	: concentration en protons libres
n, n'	: nombre de coordinats dans les complexes ML_n et $ML'_{n'}$
$\bar{n}, \bar{n}'$	: nombre moyen de coordinats par groupe central.
K_p^H	: constante d'ionisation de $H_p L$
K_n	: constante de stabilité successive du complexe ML_n
β_n	: constante de stabilité globale du complexe ML_n
T_{β_n}	: constante thermodynamique du complexe ML_n
$\beta_{nn'}$	: constante de stabilité globale du complexe mixte $ML_n L'_{n'}$
μ	: force ionique.

CHAPITRE I.

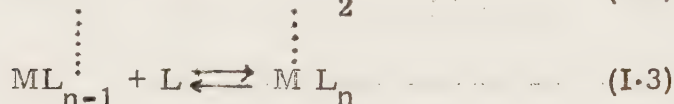
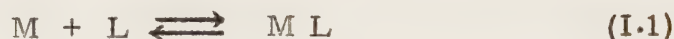
METHODES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES.

I. 1. - Méthodes de détermination des constantes de stabilité.

I. 1. 1. - Définition des constantes de stabilité des complexes.

Généralement, au cours de la formation de complexes en solution, il apparaît une succession d'étapes correspondant à l'élaboration des complexes ML , ML_2 ML_n , (M désignant un ion métallique et L un coordinat) suivant l'hypothèse développée tout d'abord par N. BJERRUM (13), puis par J. BJERRUM (11).

On doit alors faire intervenir les équilibres successifs suivants :



à partir desquels la loi d'action de masse permet d'écrire :

$$\frac{(ML)}{(M)(L)} = T_{K_1} \quad (I.4)$$

$$\frac{(ML_2)}{(ML)(L)} = T_{K_2} \quad (I.5)$$

$$\begin{array}{c} \vdots \\ (ML_n) \\ (ML_{n-1})(L) = T_{K_n} \end{array} \quad (I.6)$$

T_{K_1} , T_{K_2} , T_{K_n} étant les constantes thermodynamiques relatives aux différentes réactions d'équilibre et reliant les activités de chacune des espèces M , L , ML , ML_2 , ML_n en présence dans la solution.

La constante thermodynamique globale T_{β_n} est, par définition, le produit des n constantes partielles T_{K_1} , T_{K_2} T_{K_n} :

$$T_{\beta_n} = \prod^n T_{K_n} \quad (I.7)$$

$$T_{\beta_n} = \frac{(ML_n)}{(M) (L)^n} \quad (I.8)$$

Lorsqu'on remplace les activités par les concentrations, on obtient alors des constantes K_n et β_n , qui sont reliées aux constantes thermodynamiques par l'expression :

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} = T_{K_n} \frac{\gamma_{ML_{n-1}} \gamma_L}{\gamma_{ML_n}} \quad (I.9)$$

$$\text{et } \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = T_{\beta_n} \frac{\gamma_M \cdot \gamma_L^n}{\gamma_{ML_n}} \quad (I.10)$$

γ représentant les coefficients d'activité des différentes espèces.

Lorsqu'on désire utiliser les concentrations, on maintient constants les coefficients d'activité en employant un électrolyte support dont la concentration constante fixe la force ionique de la solution à une valeur déterminée. Cet électrolyte support doit répondre à un certain nombre de conditions : il ne doit pas réagir avec les composants du système étudié, ne pas complexer les ions présents dans la solution ni causer de précipitation par effet d'ion commun.

De nombreux auteurs ont choisi comme électrolyte support le perchlorate de sodium molaire. Cependant, au cours de l'étude des complexes amminés, nous nous sommes aperçu qu'il fallait un large excès d'ions ammonium (Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t$ au moins égal à 1/50) pour éviter la précipitation d'hydroxyde. Il est alors logique, plutôt que de fixer la force ionique moitié par NH_4ClO_4 et moitié par $NaClO_4$, de travailler en milieu NH_4ClO_4 M, malgré la participation aux réactions des ions ammonium. La température, quant à elle, a été fixée à 25°C.

Enfin, lorsqu'il se forme des complexes ternaires, nous devons définir une nouvelle constante de stabilité par la relation :

$$\beta_{n n'} = \frac{[ML_n L'^{n'}]}{[M] [L]^n [L']^{n'}} \quad (I. 11)$$

I. 1.2. - Méthode des approximations successives de BJERRUM.

De très nombreuses études sur les complexes ont fait appel à la méthode de BJERRUM ; nous ne ferons donc qu'en retracer les grandes lignes, en priant le lecteur de se reporter en particulier aux exposés déjà publiés par notre Laboratoire (94)(4)(64)(71)(54)(62).

Lorsqu'on connaît la concentration en coordinat libre $[L]$ dans la solution au cours de la neutralisation, il est possible de définir le nombre de formation $\bar{n}$ du système comme le nombre moyen de coordinats fixés par atome de métal :

$$\bar{n} = \frac{[ML] + 2 [ML_2] + 3 [ML_3] + \dots + n [ML_n]}{[M]_t} \quad (I. 12)$$

Soit :

$$\bar{n} = \frac{\sum_1^N n \beta_n [M] [L]^n}{M + \sum_1^N \beta_n [M] [L]^n} = \frac{\sum_1^N n \beta_n [L]^n}{1 + \sum_1^N \beta_n [L]^n} \quad (I. 13)$$

La courbe de formation du système est la représentation de $\bar{n}$ en fonction de $pL = -\log_{10} [L]$.

On peut également définir le degré de formation α_c du complexe ML_c

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{[M]_t} \quad (I. 14)$$

mais, dans la plupart des cas, c'est à partir du nombre de formation $\bar{n}$ que l'on calcule les constantes de stabilité.

En particulier lorsque $\bar{n} = n - 1/2$, (n étant un nombre entier) le système comprend uniquement les espèces ML_{n-1} et ML_n , en quantités égales. On a alors directement la constante de stabilité du $n^{\text{ième}}$ complexe en remarquant que :

$$K_n = \left[\frac{1}{[L]} \right]_{\bar{n}=n-1/2} \quad (I. 15)$$

Il suffira donc, pour avoir une valeur approchée des constantes des N complexes successifs formés, de lire sur la courbe de formation, les valeurs de pL pour $\bar{n} = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Les constantes ainsi obtenues sont cependant entachées d'une erreur non négligeable. On les utilise alors comme valeurs de départ que l'on raffine par le calcul d'approximations successives indiqué par BJERRUM (11).

Rappelons brièvement que BJERRUM fait intervenir un facteur de répartition x pouvant varier de 0 à l'infini et tel que :

$$\frac{K_n}{K_{n-1}} = f x^2 \quad \text{expression dans laquelle} \quad f = \frac{(N - n + 1)(n + 1)}{(N - n)n}$$

Ce facteur f représente le rapport de 2 constantes successives en ne considérant que les effets statistiques, à l'exclusion des effets électriques, d'asymétrie ou autres.

La méthode d'approximations successives peut s'appliquer si le facteur de répartition x est supérieur à 1 et si la courbe de formation est symétrique.

A partir de la relation générale :

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) K_1 [L] + (\bar{n} - 2) K_1 K_2 [L]^2 + \dots + (\bar{n} - N) K_N [L]^N = 0 \quad (I. 16)$$

la constante K_n s'exprime en fonction des valeurs connues de $[L]$ et de $\bar{n}$ et des valeurs approchées des autres constantes :

$$K_n = \frac{1}{[L]} \frac{\sum_{t=0}^{t=n-1} \frac{\bar{n} - n + 1 + t}{[L]^t \cdot K_{n-1} \cdot K_{n-2} \dots K_{n-t}}}{\sum_{t=0}^{t=N-n} (n - \bar{n} + t) [L]^t K_{n+1} \cdot K_{n+2} \dots K_{n+t}} \quad (I. 17)$$

n et t étant des entiers positifs.

Dans le cas particulier où les constantes initiales approchées sont obtenues en prenant la valeur de l'inverse de la concentration en coordinat libre aux valeurs de $\bar{n} = n - 1/2$, l'expression (I. 17) se met sous la forme :

$$K_n = \frac{1}{[L]^{\bar{n} = n - 1/2}} \cdot \frac{1 + \sum_{t=1}^{t=n-1} \frac{1 + 2t}{[L]^t K_{n-1} \cdot K_{n-2} \dots K_{n-t}}}{1 + \sum_{t=1}^{t=N-n} (1 + 2t) [L]^t K_{n+1} \cdot K_{n+2} \dots K_{n+t}} \quad (I. 18)$$

Lorsque le facteur de répartition est inférieur à 1, la convergence se fait très lentement ou même n'apparaît pas ; par contre, si x est supérieur à 1, la convergence est généralement rapide.

I. 1. 3. - Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI.

Dans les systèmes où se forment seulement deux complexes successifs, la courbe de formation $\bar{n} = f(p L)$ peut être exploitée par la méthode de SILLEN (86) et de ROSSOTTI et ROSSOTTI (78). Le principal avantage de cette méthode est de tenir compte de l'ensemble de la courbe de formation, alors que la méthode de BJERRUM n'utilise que deux points.

La relation de définition du nombre moyen de formation peut être transformée de la façon suivante :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^2 n \beta_n [L]^n}{1 + \sum_{n=1}^2 \beta_n [L]^n} = \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} = \frac{R \alpha + 2 \alpha^2}{1 + R \alpha + \alpha^2} \quad (I. 19)$$

en posant $R = \beta_1 \cdot \beta_2^{-1/2}$ (I. 20)

et $\alpha = \beta_2^{1/2} [L]$ (I. 21)

Un premier procédé consiste à calculer une série de courbes de formation pour différentes valeurs de R , avec la même échelle que la courbe expérimentale. En déplaçant la courbe expérimentale sur le réseau de courbes théoriques $\bar{n} = f(-\log \alpha)$ jusqu'à la meilleure concordance, on obtient R et la valeur de $-\log [L]$ correspondant à $\log \alpha = 0$. On en déduit les valeurs des deux constantes :

$$\log \beta_2 = -2 \log [L]_0$$

$$\log \beta_1 = \text{Log } R + \frac{1}{2} \log \beta_2$$

Il faut noter que ce procédé nécessite le tracé d'un grand nombre de courbes théoriques $\bar{n} = f(-\log \alpha)$; en outre, la valeur de R ainsi déterminée est assez grossière.

Une méthode plus expéditive et ne sacrifiant en rien la précision des résultats, consiste à exprimer R en fonction de $\bar{n}$ et α :

$$R = \frac{\alpha^2 (2 - \bar{n}) - \bar{n}}{\alpha (\bar{n} - 1)} \quad (I. 22)$$

On trace alors un certain nombre de courbes $\log R = f(\log \alpha)$ pour des valeurs discrètes de $\bar{n}$. Il n'est pas en effet utile d'augmenter

autre mesure le nombre de courbes, ceci n'améliorant aucunement la précision. (Figure I. 1).

La comparaison de ce réseau avec la courbe de formation expérimentale se fait par la méthode de "projection des écarts" (projection strip). Le réseau $\log R = f(\log \alpha)$ est tracé pour une dizaine de valeurs de $\bar{n}$ entre 0 et 2, à la même échelle que la courbe expérimentale $\bar{n} = f(p L)$. On porte alors sur une même ligne horizontale la projection de l'écart admissible pour les valeurs de $\bar{n}$ retenues et on déplace le réseau théorique parallèlement aux axes jusqu'à la meilleure coïncidence. On obtient ainsi $\log R$ et $-\log [L]_0$ très rapidement; les déplacements verticaux et horizontaux pour lesquels la concordance subsiste, donnent un ordre de grandeur de la précision sur ces deux valeurs. On en déduit comme précédemment $\log \beta_1$ et $\log \beta_2$.

I. 1.4. - Méthode de LEDEN.

LEDEN (49) a proposé une méthode d'exploitation des données expérimentales faisant intervenir la concentration en métal et en coordinat libres, quelle que soit la façon dont on accède à ces grandeurs.

La concentration totale en métal s'écrit :

$$[M]_t = [M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2 + \dots + \beta_N [M] [L]^N \quad (I. 23)$$

et la concentration en métal complexé :

$$[M \text{ complexé}] = [M]_t - [M] = \sum_{n=1}^N \beta_n [M] [L]^n \quad (I. 24)$$

On forme alors la fonction $F_1 = \frac{[M]_t - [M]}{[M] [L]}$ (I. 25)

qui n'est autre que :

$$F_1 = \sum_{n=1}^N \beta_n [M] [L]^{n-1} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \dots + \beta_N [L]^{N-1} \quad (I. 26)$$

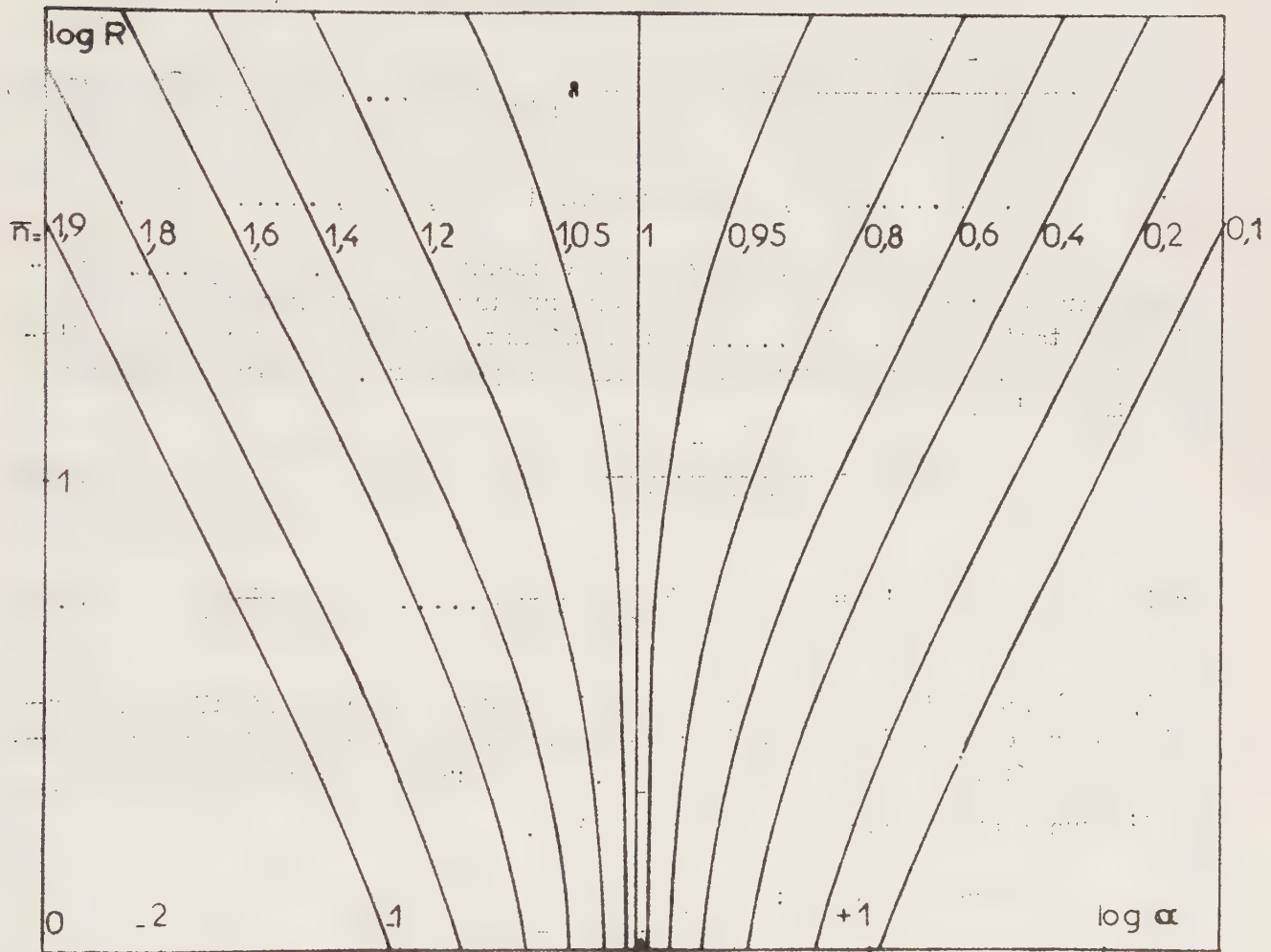


Figure I. 1.

Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI

Famille de courbes normalisées

$$\log R = f(\log \alpha)_{\bar{n}}$$

Lorsque les concentrations en métal et coordina^t libres sont telles que seuls existent les deux premiers complexes, la courbe représentant $F_1 = f([L])$ est une droite. Lorsque la concentration en coordina^t libre augmente, la courbe s'incurve vers le haut. La pente de la partie droite fournit alors β_2 et l'extrapolation pour $[L] = 0$. β_1 .

On forme ensuite successivement les fonctions F_n telles que :

$$F_n = \frac{[M]_t - [M] - \beta_{n-1}}{[M] \cdot [L]^n} = \beta_n + \beta_{n+1} [L] + \dots + \beta_N [L]^{N-n} \quad (I. 27)$$

avec $n = 2, 3, \dots, N$, qui fournissent $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_N$.

Remarquons cependant que les valeurs de $\beta_N, \beta_{N-1}, \dots$ obtenues par ce procédé sont entachées des erreurs commises sur l'ensemble des constantes $\beta_1, \beta_2, \dots$ les précédant. Il est donc préférable d'opérer en sens inverse pour les complexes supérieurs, en introduisant une fonction F'_N :

$$F'_N = \frac{[M]_t - [M]}{[M] [L]^n} \quad (I. 28)$$

$$\text{soit} \quad F'_N = \beta_N + \beta_{N-1} \frac{1}{[L]} + \dots + \beta_1 \frac{1}{[L]^{N-1}} \quad (I. 29)$$

qui, en fonction de $1/[L]$ est une droite tant que la concentration en coordina^t libre reste suffisamment grande pour que seuls existent les deux complexes supérieurs ML_N et ML_{N-1} . La pente de la droite donne β_{N-1} et l'extrapolation pour $1/[L] = 0$ β_N .

On trace ensuite :

$$F'_{N-1} = \frac{[M]_t - [M] - \beta_N}{[M] \cdot [L]^{N-1}} \quad (I. 30)$$

qui est encore égale à :

$$F'_{N-1} = \beta_{N-1} + \beta_{N-2} \frac{1}{[L]} + \dots + \beta_1 \frac{1}{[L]^{N-2}} \quad (I. 31)$$

et donne β_{N-1} et β_{N-2} .

L'avantage de la méthode de LEDEN sur celles de BJERRUM et de SILLEN et de ROSSOTTI est qu'elle n'implique pas l'hypothèse préalable de la formation de tous les complexes successifs et qu'elle permet de savoir si un ou plusieurs complexes ne se forment pas.

I. 1.5. - Méthode des moindres carrés.

Nombreux déjà sont les services rendus par la méthode des moindres carrés dans des domaines très divers de la Science. Son application à la Chimie et en particulier à la chimie des complexes se développe actuellement, grâce à l'emploi des calculateurs électroniques.

La fonction de formation de BJERRUM $\bar{n} = f(K_1, K_2, \dots, K_4, [L])$ peut être mise sous forme linéaire en remplaçant ces valeurs par une valeur approchée K_j^0 , avec une déviation ΔK_j^0 de la valeur "réelle" K_j , puisque K_j n'est autre que $K_j^0 + \Delta K_j^0$.

L'exposé du traitement des données relevant plus du domaine mathématique que chimique, nous nous limiterons à noter que l'on aboutit à la relation :

$$\bar{n} - f(K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0, [L]) = \sum_{j=1}^{j=4} \Delta K_j^0 \frac{\delta f(K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0)}{\delta K_j^0}$$

D'où il résulte :

$$\sum_{j=1}^4 \Delta K_j^0 \sum_{i=1}^n \frac{\delta f}{\delta K_j^0} \cdot \frac{\delta f}{\delta K_1^0} = \sum_{i=1}^n (\bar{n}_i - f) \frac{\delta f}{\delta K_1^0} \quad (I. 32)$$

où f s'écrit $f(K_1^0, K_2^0, K_3^0, K_4^0, [L_1])$ et où i prend les valeurs : 1, 2, 3, 4.

La résolution de (I. 32) fournit les valeurs de ΔK_j^0 , et par suite les nouvelles estimations de $K_j = K_j^0 + \Delta K_j^0$.

Les valeurs approchées K_j^0 peuvent être obtenues comme pour la méthode d'approximations successives de BJERRUM, à partir des valeurs de $1/[L]$ pour $\bar{n} = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$.

Nous avons pu appliquer cette méthode grâce au programme établi pour l'ordinateur I. B. M. 1620 par DEELSTRA, VAN DER LEEN et VERBEEK (29). Le cycle de calcul est répété jusqu'à ce que $\Delta K_j^0 / K_j^0$ soit inférieur à $1/1000$.

L'ordinateur calcule les valeurs des constantes $K_1, K_2, \dots, K_4$ et leurs déviations standard $a_1, a_2, \dots, a_4$.

Pour de plus amples détails sur la méthode, en particulier son développement mathématique, nous renvoyons le lecteur aux travaux de DEMING (30), RYDBERG (79)(80)(91), CHCPOORIAN (23), SILLEN (40)(34)(87) et leurs collaborateurs, ANDEREGG (3) et KOMAR (47) qui ont approfondi les applications de la méthode à la chimie des complexes.

I. 2. - Méthode de la surface potentiométrique.

La méthode de la surface potentiométrique, élaborée par LEFEBVRE (50)(51) sur la base des travaux de BYE (17)(18)(19)(20) et SOUCHAY (78) voit se multiplier ses applications. Le principe en a déjà été maintes fois repris (93)(55)(57)(21)(22)(82)(8)(54)(92)(35); nous n'en retracerons ici que les grandes lignes, en faisant ressortir l'intérêt qu'elle présente pour l'étude des chélates-complexes et en général pour la plupart des cas où les méthodes classiques sont mises en défaut.

I. 2.1. - Principe de la méthode.

Considérons une série de solutions de volume V litres contenant a moles du composant A , b moles de B , Soit N le nombre de particules en solution, c'est-à-dire le nombre de particules de $A, B, C, \dots$ n'ayant pas réagi et le nombre de particules complexes formées. Disposant d'une électrode réversible pour l'un des constituants Z du système, il sera possible de tracer des courbes de neutralisation $pZ = f(n)$, pZ étant le

potentiel du constituant Z ($p_Z = - \log(Z)$) et n la quantité de réactif Z ajouté, en moles.

D'autre part, à force ionique et température constantes, et pour des équilibres réversibles, la relation de Gibbs-Duhem permet d'écrire :

$$a \cdot d\mu_A + b \cdot d\mu_B + \dots = V \cdot dP = RT V d\left(\frac{N}{V}\right) \quad (I. 33)$$

relation dans laquelle $\mu_A, \mu_B, \dots$ sont les potentiels chimiques de A, B, ..., R la constante thermodynamique des gaz, T la température absolue, V le volume de la solution exprimé en litres et N le nombre de particules.

$$\text{Or,} \quad d\mu_A = \frac{RT}{0,43} \cdot d \log_{10}(A) = - \frac{RT}{0,43} \cdot d p_A \quad (I. 34)$$

$$\text{Par suite,} \quad a \cdot d p_A + b \cdot d p_B + \dots + n \cdot d p_Z = - 0,43 V d\left(\frac{N}{V}\right) \quad (I. 35)$$

relation qui peut s'écrire encore :

$$a \cdot d p_A + b \cdot d p_B + \dots + n \cdot d p_Z + N \cdot d \log V = d(a p_A + b p_B + \dots + n p_Z + 0,43 N) \quad (I. 36)$$

Pour une solution donnée, $a, b, \dots, V$ sont constants au cours de la neutralisation.

Donc :

$$\int_0^n p_Z \cdot dn = \left[a \cdot p_A + b \cdot p_B + \dots + n p_Z + 0,43 N \right]_0^n \quad (I. 37)$$

L'intégrale $\int_0^n p_Z dn$ n'est autre que la surface limitée par la courbe de neutralisation, l'axe des p_Z , l'axe des n et la verticale d'abscisse n (Fig. I.2). C'est cette surface que LEFEBVRE a appelée "surface potentiométrique" :

$$S = \left[a \cdot p_A + b \cdot p_B + \dots + n p_Z + 0,43 N \right]_0^n \quad (I. 38)$$

ou encore :

$$S = - a \log \frac{(A)}{(A)_0} - b \log \frac{(B)}{(B)_0} \dots + n p_Z + 0,43(N - N_0) \quad (I. 39)$$

Les valeurs affectées de l'indice zéro correspondent au début de la neutralisation .

I. 2.2. - Applications de la méthode de la surface potentiométrique.

La relation générale (I. 39) ainsi obtenue pour la surface potentiométrique permet difficilement de calculer cela -ci par manque de données expérimentales.

LEFEBVRE propose alors de faire varier successivement les différents facteurs définissant le système : soit le volume V de la solution , par dilution, soit le nombre de moles $a, b, c \dots$ d'un des composants du système.

I. 2.2. 1. - Variations de dilution.

Soit une série de solutions contenant le même nombre de moles $a, b, \dots$ des composants du système, mais de volumes différents $V, V', V'' \dots$

Dans ces conditions, $da = db = \dots = 0$

L'expression différentielle de la surface potentiométrique, qui s'écrit :

$$dS = (p_A - p_{A_0}) da + (p_B - p_{B_0}) db + \dots + (N - N_0) d \log V \quad (I.40)$$

devient alors :

$$dS = (N - N_0) d \log V . \quad (I.41)$$

on en déduit :

$$N - N_0 = \frac{\delta S}{\delta \log V} \quad (I.42)$$

Il sera ainsi possible de déterminer la variation du nombre de particules au cours de la neutralisation en étudiant la variation de la surface potentiométrique avec la dilution.

I. 2.2.2. - Variations de la quantité d'un des constituants.

Maintenons constants $b, c, \dots$, et V et suivons la neutralisation d'une série de solutions avec $a, a', a'' \dots$ moles du composant A .

Dans ces conditions, $db = dc = \dots = d \log V = 0$.

L'expression différentielle de la surface potentiométrique se réduit à :

$$dS = (p_A - p_{A_0}) da. \quad (I.43)$$

Soit :

$$p_A - p_{A_0} = \frac{\delta S}{\delta a}. \quad (I.44)$$

La variation de la surface potentiométrique avec la quantité initiale d'un des constituants du système permet alors de connaître la variation du potentiel de ce constituant.

I. 2.3. - Utilisation pratique.

La mesure du potentiel d'un seul des constituants du système suffit pour accéder aux potentiels de tous les autres composants et au nombre de particules en solution à un instant donné n de la neutralisation. Il est cependant nécessaire de partir pour $n = 0$ d'un état de référence parfaitement défini, pour lequel on connaisse $a_0, b_0, \dots, N_0$. C'est en particulier le pH , potentiel toujours accessible, qu'on utilisera pour déterminer les autres potentiels.

On trace alors les courbes de neutralisation de solutions de même volume V , contenant b moles de B , c de $C \dots$ et $a, a', a'' \dots$ moles de A . On mesure sous chaque courbe la surface $S, S', S'' \dots$ correspondant à $a, a', a'' \dots$ pour différentes valeurs de n (Fig. I.2). Il est ainsi possible de déterminer $\delta S / \delta a$, soit en cherchant une fonction simple $S = f(a)$, qui représente bien la courbe expérimentale et en la dérivant soit graphiquement, en traçant la courbe $S = f(a)$ et en mesurant la pente de la tangente (Fig. I.3).

Le premier procédé donne des résultats supérieurs à la méthode graphique mais il est la plupart du temps difficile à mettre en œuvre, la

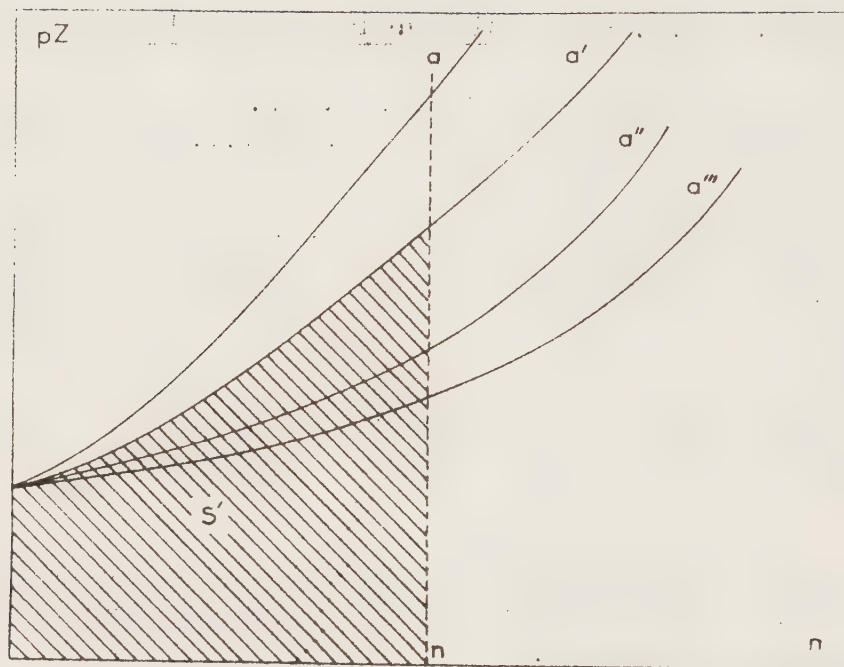


Figure I. 2.

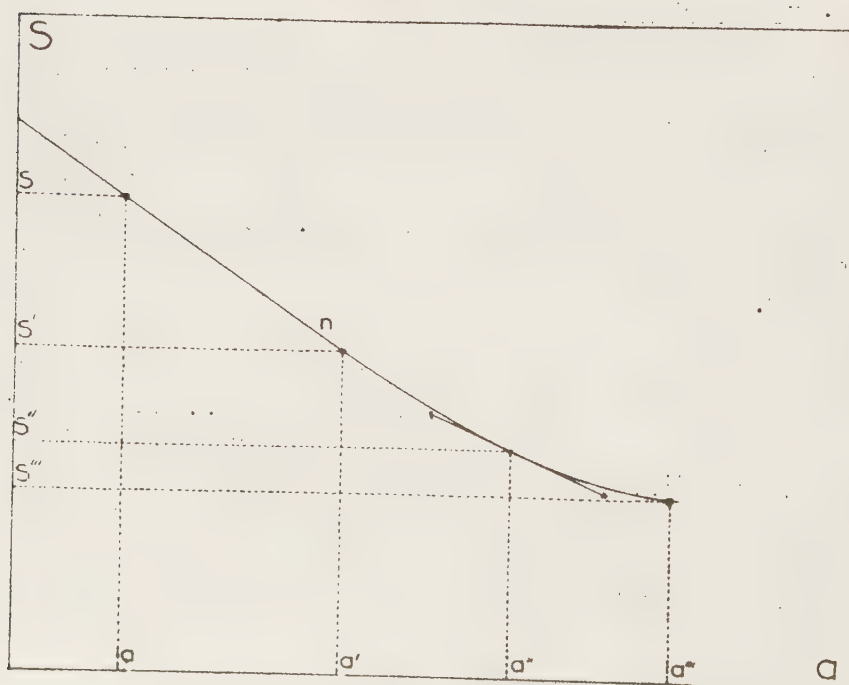


Figure I. 3.

fonction f représentant S n'étant que rarement une fonction simple.

La détermination de $N - N_0$ procède d'une technique analogue, $a, b, c, \dots$ moles de $A, B, C, \dots$ étant dissoutes dans des volumes $V, V', V'', \dots$. On détermine alors la valeur de $\delta S / \delta \log V$ en traçant $S = f(\log V)$, ce qui donne $N = N_0 + \delta S / \delta \log V$.

I. 2.4. - Conditions d'application et intérêt de la méthode.

L'application de la méthode de la surface potentiométrique est soumise à un certain nombre de conditions :

a) Température constante.

Les potentiels chimiques varient avec la température et la pression. Mais si les variations de la pression atmosphérique n'influent pas sur les résultats dans le cas des solutions, il n'en est pas de même des variations de température. Il est donc nécessaire de travailler à température constante.

b) Force ionique constante.

Lorsqu'on remplace, dans les équations d'équilibre, les activités par les concentrations, il est important de travailler dans un milieu dont la force ionique soit constante pour fixer les coefficients d'activité des différentes espèces réagissantes.

c) Equilibres réversibles.

Les équations utilisées par LEFEBVRE découlent de la relation de GIBBS-DUHEM, qui s'applique seulement lorsque les équilibres réactionnels sont réversibles. Réciproquement, on pourra conclure à l'irréversibilité des phénomènes étudiés lorsque cette méthode de la surface potentiométrique conduira à des résultats qui ne concordent pas avec ceux qu'on obtiendrait par d'autres voies.

d) Faibles additions de réactifs.

Que l'on opère par variation de dilution ou par variation des quantités initiales d'un des composants, le volume de réactif ajouté doit être faible vis-à-vis du volume de la solution ; on peut ainsi négliger la variation de surface correspondante.

L'intérêt de la méthode de la surface potentiométrique est double : en premier lieu, elle permet d'accéder aux potentiels de constituants qu'il est parfois impossible de déterminer par voie directe. C'est le cas, par exemple, d'un ion pour lequel on ne connaît pas d'électrode réversible. D'autre part, la détermination du nombre de particules permet de connaître la condensation des espèces complexes formées, ce que la plupart des méthodes classiques ne permettent pas.

Enfin, elle s'applique sans qu'il soit nécessaire de formuler a priori des hypothèses sur la nature du système étudié. Ainsi, la méthode de BJERRUM implique l'existence de tous les complexes successifs, hypothèse dont WOLMSEY (102) a déjà fait la critique. LEFEBVRE lui-même a montré, grâce à la surface potentiométrique et à la méthode de LEDEN que dans le cas des complexes amminés du zinc, l'espèce $Zn(NH_3)^{++}$ ne se formait pas alors que BJERRUM avait indiqué, pour ce complexe, une constante de stabilité non nulle.

I. 2. 5. - Utilisation de la fonction de formation de BJERRUM.

Le nombre n de moles de réactif Z ajouté à la solution est la somme de 2 termes correspondant :

- l'un à la partie de Z restée libre $V(Z)$,
- l'autre à la partie de Z ayant réagi, soit $\bar{n}$.

C'est évidemment le second terme seul qui est important, puisqu'il est en relation directe avec la formation des complexes.

La formule (I. 35) peut alors se mettre sous la forme :

$$a. d pA + b. d pB + \dots + [\bar{n} + V. (Z)] d pZ = - 0,43 V d \left(\frac{N}{V} \right) \quad (I. 45)$$

$$\text{et en remarquant que : } V(Z) d pZ = - 0,43 V d (Z) \quad (I. 46)$$

$$a. d pA + b. d pB + \dots + \bar{n} d pZ = - 0,43 V d \left(\frac{N - V(Z)}{V} \right) \quad (I. 47)$$

Or, $N - V(Z)$ représente le nombre de particules à l'exception de celles de Z n'ayant pas réagi, et que LEFEBVRE écrit $\bar{N}$. Si donc on remplace dans les diverses relations établies par LEFEBVRE n par $\bar{n}$, elles resteront valables à condition de remplacer N , nombre total de particules par $\bar{N}$, nombre de particules à l'exception de celles de Z n'ayant pas réagi.

I. 2.6. - Notion de surface réduite.

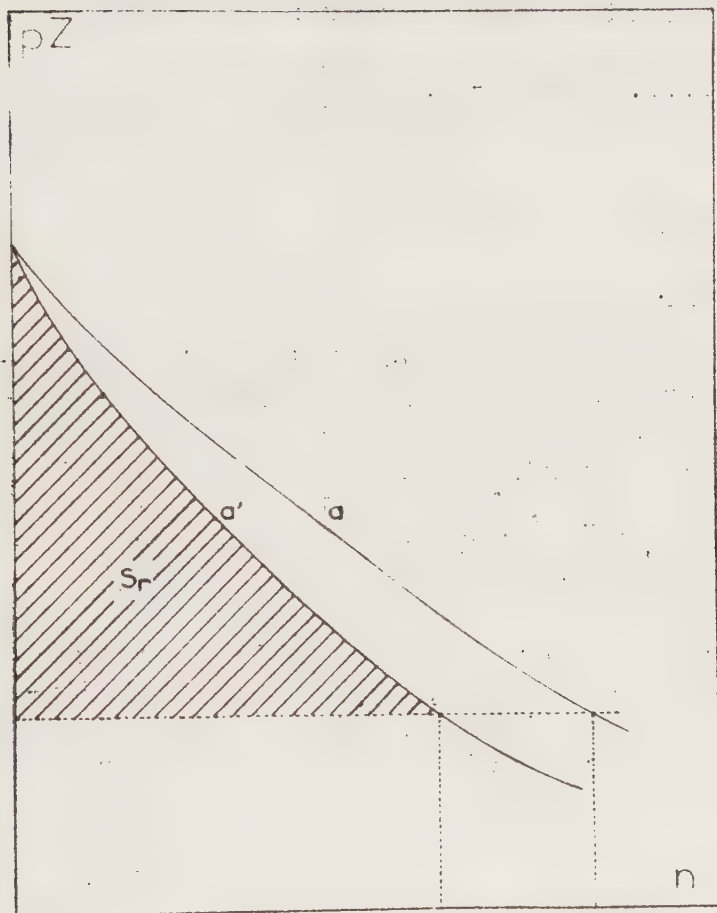


Figure I.4.

Exemple de surface
potentiométrique ré-
duite. Dérivations à
pZ constant.

Il est avantageux, dans certains cas, de faire intervenir une surface potentiométrique réduite S_r , ne différant de la surface S que par le terme pZ . Une telle surface, représentée sur la figure I - 4 a pour expression :

$$S_r = -a \log \frac{(A)}{(A)_0} - b \log \frac{(B)}{(B)_0} \dots\dots + 0,43 (N - N_0) \quad (1,48)$$

On a quelquefois également intérêt à remplacer les dérivations à n constant par des dérivations à pZ constant ; la différentielle (I - 40) reste inchangée, ainsi que les dérivées qui en résultent. Il suffira simplement de remplacer S par la surface réduite S_r .

REMARQUE :

Dans le cas de neutralisations par une base au cours desquelles on mesure le potentiel des ions H^+ , les dérivées (I.42) et (I.44) doivent être changées de signe et la surface potentiométrique devient :

$$S = \left[- a pA - b pB \dots + n pZ - 0,43 N \right]_0^n$$

I. 3. - Techniques expérimentales.

I. 3. 1. - Mesures de pH.

Les déterminations de pH ont été effectuées à l'aide d'un compensateur METROHM E. 388, la chaîne de mesure étant constituée par une électrode en verre METROHM E. A. 109 UX et une électrode au calomel TACUSSEL avec jonction liquide à NaCl saturé. Toutes les mesures ont été faites à la température standard de $25 \pm 0,1^\circ C$ en cellule thermostatée RM 06. Dans ces conditions de travail, les variations de température ne conduisent à aucune variation observable sur les constantes de stabilité.

La réponse de l'électrode en verre UX est linéaire pour des pH allant de 1 à 12 et ne nécessite, dans ce domaine, aucune correction d'erreur d'alcalinité. Nous l'avons vérifié à l'aide des solutions étalon de BATES (7), les valeurs du pH retenues par le National Bureau of Standards Buffers étant :

Acide sulfamique 0,01 M	pH = 2,11
Biphtalate de potassium 0,05 M	4,005
Na_2HPO_4 0,025 M + KH_2PO_4 0,025 M	6,86
Borax 0,05 M	9,196

Les valeurs du potentiel E mV portées en fonction du pH s'alignent sur une droite dont la pente varie d'un jour à l'autre autour de 58,5 mV par unité pH. C'est pourquoi l'étalonnage des électrodes était refait avant et après chaque série de mesures à l'aide des tampons au borax et au biphtalate de potassium : les électrodes étaient plongées dans la solution de biphtalate et, après le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre, la valeur du pH lue sur l'appareil était ajustée à 4,005 à l'aide du compensateur de température et du potentiomètre de contre-tension.

Puis, les électrodes étaient placées dans la solution au borax, et l'équilibre atteint, on retouchait les deux potentiomètres pour lire : 9,196. En recommençant plusieurs fois ces opérations, on arrivait à obtenir à la fois 4,005 dans la solution au biphtalate et 9,196 dans la solution de borax.

En milieu NH_4ClO_4 M, la valeur pH_0 lue sur le compensateur diffère de la valeur du cologarithme de la concentration en protons libres, le potentiel de jonction liquide et le coefficient d'activité de H^+ étant modifiés :

$$-\log [\text{H}] = \text{pH} = \text{pH}_0 + \Delta \text{pH} \quad (\text{I.49})$$

Nous avons déterminé la correction ΔpH en ajoutant de l'acide perchlorique molaire à une solution molaire de perchlorate d'ammonium, la force ionique restant ainsi constante au cours de la neutralisation. Pour chaque volume d'acide ajouté, on peut calculer pH et lire pH_0 . Tant que le pH est supérieur à 1, la valeur de cette correction reste constante.

D'autre part, en milieu perchlorate de sodium M, la correction ΔpH déterminée en milieu basique, par addition de soude normale, reste également constante et identique à celle trouvée en milieu acide. Nous pouvons donc légitimement admettre qu'il en est de même en milieu perchlorate d'ammonium dans lequel l'équilibre d'ionisation des ions ammonium empêche la détermination de ΔpH en milieu basique.

Nous avons toujours trouvé pour cette correction des valeurs de l'ordre de 0,20 unité pH , des différences de 0,02 au maximum apparaissant entre divers couples d'électrodes.

I. 3.2. - Réactifs.

I. 3.2.1. - Solutions tampon.

Nous avons préparé les solutions tampon chaque jour, en dissolvant les produits cristallisés fournis par MERCK (biphtalate, acide sulfamique, phosphates) ou PROLABO (borax).

I. 3.2.2. - Perchlorates.

L'utilisation de l'anion perchlorate était tout à fait indiquée car il ne donne pas de complexe avec l'ion cuivrique (67).

En neutralisant exactement au pHmètre de l'acide perchlorique titré, en quantité connue par de l'ammoniaque concentrée, et en diluant le tout à 2 litres, nous avons obtenu des solutions de perchlorate d'ammonium de titre connu et toujours voisin de 1,5 M, limite de solubilité à la température ambiante. A partir de 1,6 M, les solutions laissaient déposer des cristaux de perchlorate. La préparation des solutions pour l'étude des complexes nécessitait des volumes importants de NH_4ClO_4 ; il fallait donc travailler avec des solutions les plus concentrées possible, voisines par conséquent de la limite de solubilité.

Nous avons préparé le perchlorate de cuivre en dissolvant l'oxyde cuivrique dans l'acide perchlorique concentré. L'oxyde résiduel était filtré et la solution purifiée et débarrassée de l'acide en excès par 3 recristallisations. La solution obtenue était ensuite titrée par l'E. D. T.A. en milieu ammoniacal et en présence de murexide suivant la technique de FLASHKA (54).

I. 3.2.3. - Agents chélatants.

Nous avons obtenu des solutions titrées de glycine en pesant les quantités nécessaires du produit cristallisé MERCK séché.

Quant à l'acide sulfosalicylique, nous avons dissous le produit PROLABO R.P. et titré potentiométriquement les solutions par de la soude standardisée.

CHAPITRE II .

LES SYSTEMES SIMPLES.

Pour obtenir des renseignements quantitatifs précis sur un système mixte, il faut au préalable disposer des données quantitatives concernant les systèmes simples correspondants dans le même milieu, avec la même force ionique et à la même température.

C'est pourquoi nous avons dû étudier de nouveau des systèmes particulièrement bien connus tels que : Cu-NH_3 , Cu-glycine et $\text{Cu-acide sulfosalicylique}$. Nous traiterons donc d'abord des complexes amminés cuivriques, qui feront l'objet d'une étude particulière, puis des chélates cuivriques de la glycine et de l'acide sulfosalicylique.

II. 1. - Les complexes amminés cuivriques.

Dès la fin du siècle dernier, KONOVALOV (48) mettait en évidence, par des mesures de pression de vapeur de l'ammoniac, le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$. Les complexes amminés cuivriques ont depuis fait l'objet d'études variées, et pratiquement tous les moyens de détermination des constantes de stabilité leur ont été appliqués : mesures de tension de vapeur (9), emploi d'électrode en verre (68)(89), emploi d'électrode à amalgame de cuivre (10), conductimétrie (32), calorimétrie (35), spectrophotométrie (97), polarographie (90), échange d'ions (31), résonance paramagnétique électronique (106)..... La méthode de la surface potentiométrique elle-même a fait l'objet d'une étude de SWINARSKI et WOJTCZAK (92) ; ces auteurs, qui ont procédé par variation de dilution et calculé la constante globale β_{40} en milieu acétate d'ammonium 0,5 M trouvaient $\log \beta_{40} = 12,008$. Des renseignements plus complets peuvent néanmoins être obtenus en exploitant un autre aspect de la méthode : la variation de la quantité initiale d'un des constituants, le cuivre, conduisant à son potentiel p_{Cu} et par suite à sa concentration.

Il semblerait plus expéditif d'utiliser une électrode à amalgame de cuivre pour suivre la disparition des ions cuivriques au cours de la formation des complexes. Mais si une telle électrode peut être utilisée lorsque l'agent complexant est par exemple la glycine ou l'alanine (55), le cuivre étant alors stabilisé sous forme cuivrique, il n'en est plus de même en milieu ammoniacal. BJERRUM (10) a montré en effet que l'équilibre $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$ est déplacé vers la droite en présence d'ammoniac par formation de complexes amminés cuivreux plus stables que les complexes cuivriques correspondants. Le potentiel pris par l'électrode à amalgame n'est alors plus en relation directe avec la concentration en ions cuivriques libres de la solution. C'est pourquoi une telle électrode est inutilisable en milieu ammoniacal.

La méthode de la surface potentiométrique qui permet de déterminer le potentiel p Cu indirectement, à partir des mesures de pH, présente donc ici un intérêt certain.

II. 1.1. - Constante d'ionisation de l'ion ammonium.

La constante d'ionisation de l'ion ammonium :

$$K = \frac{[NH_3] [H]}{[NH_4]}$$

a été déterminée en utilisant la courbe de neutralisation par l'ammoniaque 2,5 M de 100 ml d'une solution molaire en perchlorate d'ammonium et centième-molaire en acide perchlorique (1ère courbe du faisceau de la figure II. 1).

On peut alors calculer la valeur du pK en chaque point de la courbe. En effet :

$$[NH_4]_t = [NH_4]_o + B \quad (II. 1)$$

($[NH_4]_o$ = concentration initiale de la solution en ions ammonium), puisque la base ajoutée est l'ammoniaque.

D'autre part, à un instant donné de la neutralisation, le nombre d'ions H^+ neutralisables est donné par la relation :

$$[NH_4]_t + [HClO_4]_t - B = [NH_4] + [H] - [OH] \quad (II. 2)$$

$$[NH_4] = [NH_4]_o + [HClO_4]_t - [H] + [OH] \quad (II. 3)$$

$$\text{et } [NH_3] = [NH_4]_t - [NH_4] = B - [HClO_4]_t + [H] - [OH] \quad (II. 4)$$

$$pK = pH + \log \frac{[NH_4]_o + [OH] + [HClO_4]_t - [H]}{B - [HClO_4]_t + [H] - [OH]} \quad (II. 5)$$

Nous avons reporté les valeurs obtenues dans le tableau II. 1.

TABEAU II. 1.

Constante d'ionisation de l'ion ammonium.

v NH ₄ OH	pH	pK	v NH ₄ OH	pH	pK
2,00	8,133	9,535	5,20	8,619	9,542
2,10	8,160	9,536	5,40	8,638	9,543
2,20	8,188	9,538	5,60	8,656	9,544
2,30	8,211	9,538	5,80	8,671	9,543
2,40	8,236	9,541	6,00	8,688	9,543
2,50	8,259	9,542	6,20	8,703	9,544
2,60	8,280	9,539	6,40	8,718	9,543
2,70	8,299	9,543	6,60	8,730	9,541
2,80	8,317	9,543	6,80	8,744	9,541
3,00	8,352	9,543	7,00	8,758	9,542
3,20	8,383	9,541	7,20	8,770	9,540
3,40	8,412	9,541	7,40	8,782	9,541
3,60	8,440	9,540	7,60	8,796	9,542
3,80	8,467	9,541	7,80	8,809	9,544
4,00	8,490	9,539	8,00	8,820	9,542
4,20	8,518	9,543	8,20	8,833	9,543
4,40	8,540	9,543	8,40	8,843	9,542
4,60	8,559	9,541	8,60	8,853	9,543
4,80	8,580	9,541	8,80	8,863	9,541
5,00	8,600	9,542	9,00	8,873	9,541

Nous avons retenu comme valeur moyenne :

$$\underline{pK = 9,540 \pm 0,005}$$

Un calcul ultérieur à partir de la première courbe du faisceau de neutralisation tracé pour la détermination de p Cu dans le système mixte cuivre - ammoniac - glycine (paragraphe III. 1.1.), nous a confirmé cette valeur.

II. 1.2. - Détermination de p_{Cu} par la surface potentiométrique.

Nous avons neutralisé par de l'ammoniaque 2,5 M 100 ml de 12 solutions molaires en perchlorate d'ammonium, centième-molaires en acide perchlorique et avec douze concentrations en cuivre, allant de 0 à $4 \cdot 10^{-2}$ M. (Tableau II. 2).

TABLEAU II. 2.
Composition des solutions.

Solution N°	1	2	3
$[Cu]_t$ mole / litre	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t$	0 : 100	0,25 : 100	0,5 : 100
Solution N°	4	5	6
$[Cu]_t$ mole / litre	$7,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$1,25 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t$	0,75 : 100	1 : 100	1,25 : 100
Solution N°	7	8	9
$[Cu]_t$ mole / litre	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t$	1,5 : 100	2 : 100	2,5 : 100
Solution N°	10	11	12
$[Cu]_t$ mole / litre	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t$	3 : 100	3,5 : 100	4 : 100

Le faisceau de courbes est représenté sur la figure II. 1.

L'acide perchlorique ajouté initialement a pour but de faire rétrograder l'ionisation des ions ammonium de façon à avoir suffisamment peu d'ammoniac libre au début et éviter la formation de complexes. Tout le cuivre de la solution reste alors sous forme d'ions cuivriques libres. C'est ce que vérifie la figure II. 1, où l'on remarque que toutes les courbes de neutralisation ont le même pH initial : 2,00 et restent confondues jusqu'à pH 3,00-3,50. C'est seulement à partir de ces valeurs du pH que les complexes commencent à se former et que les courbes correspondant aux solutions contenant du cuivre s'incurvent en dessous de la courbe 1 correspondant à la solution de perchlorate d'ammonium seul. On a donc pour $v = 0$ un état de référence où $p\text{ Cu}_0 = -\log [\text{Cu}]_t$.

La mesure des surfaces S sous chaque courbe pour différents volumes v permet de tracer un réseau de courbes $S = f(\text{Cu})$, Cu représentant le nombre total de millimoles de cuivre dans chaque solution. (Figures II. 2, a, b, c).

La détermination graphique des pentes fournit la variation du potentiel des ions cuivriques $\Delta p\text{ Cu}$ depuis l'instant initial $v = 0$; comme pour celui-ci tous les ions cuivriques sont libres, $p\text{ Cu}_0$ est connu et par suite $p\text{ Cu}$ également. Il suffira, pour relier ce $p\text{ Cu}_0$ au pH de lire directement sur la courbe de neutralisation le pH au point correspondant au même volume d'ammoniaque v et au même rapport $[\text{Cu}]_t : [\text{NH}_4]_t$ (Tableaux II. 3 à II. 6).

Nous avons reporté dans la figure II. 3 les courbes $p\text{ Cu} = f(\text{pH})$ pour 4 rapports :

$$\begin{array}{l} 0,25 : 100 ; \quad 1 : 100 \\ 2 \quad \therefore 100 ; \quad 2,5 : 100 . \end{array}$$

(Solutions 2, 5, 8 et 9).

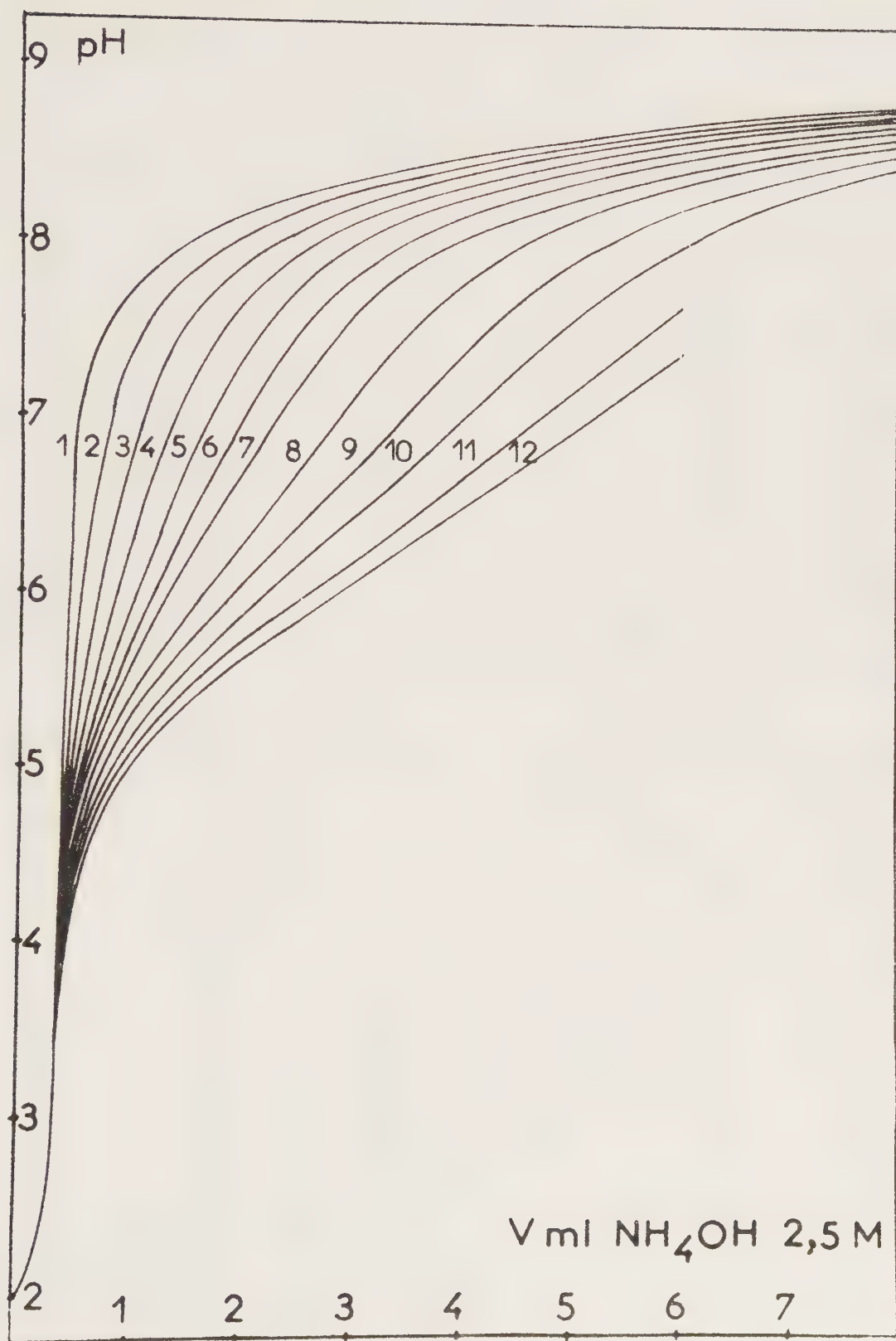


Figure II. 1.

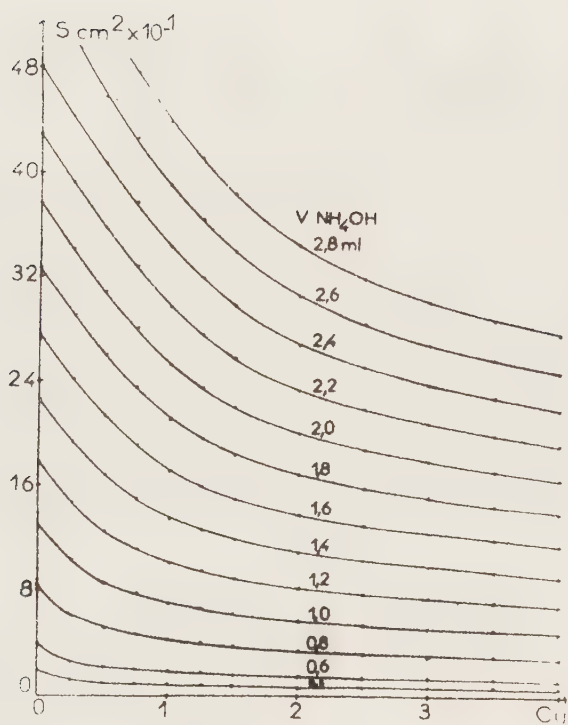


Figure II. 2 a.

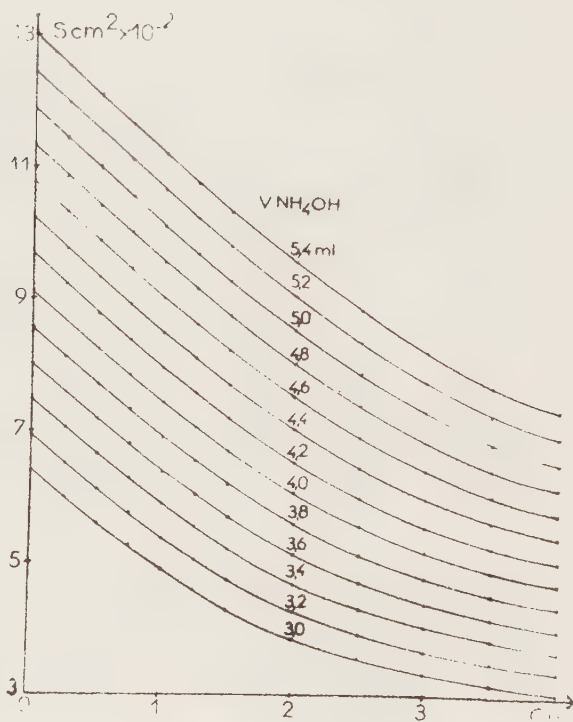


Figure II. 2 b.

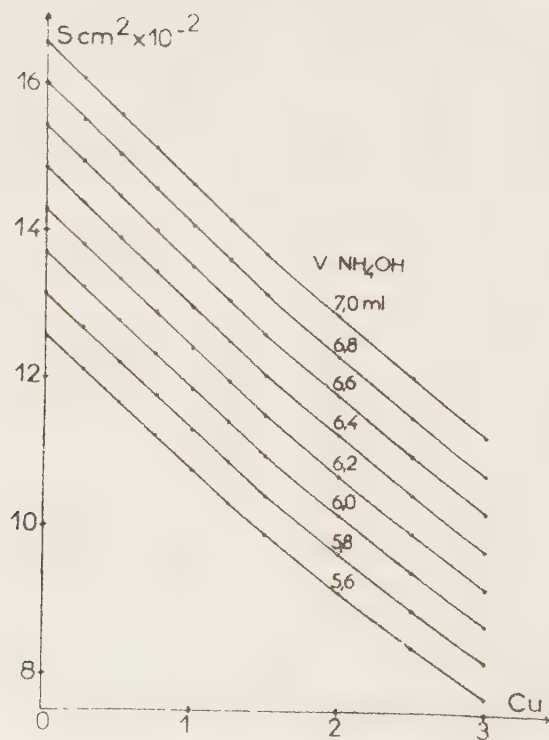


Figure II. 2 c.

TABLEAU II. 3.

Rapport 0,25 : 100.

v NH ₄ OH	pH	p Cu	v NH ₄ OH	pH	p Cu
1,4	7,735	8,52	4,0	8,447	11,09
1,6	7,850	8,94	4,2	8,475	11,17
1,8	7,940	9,28	4,4	8,500	11,24
2,0	8,018	9,54	4,6	8,525	11,39
2,2	8,085	9,78	4,8	8,545	11,50
2,4	8,145	10,06	5,0	8,568	11,60
2,6	8,195	10,17	5,2	8,583	11,65
2,8	8,240	10,41	5,6	8,620	11,85
3,0	8,285	10,59	5,8	8,640	11,90
3,2	8,320	10,66	6,2	8,672	11,98
3,4	8,355	10,82	6,6	8,705	12,10
3,6	8,385	10,98	6,8	8,720	12,16
3,8	8,417	11,03	7,0	8,730	12,20

TABLEAU II. 4.

Rapport 1 : 100.

v NH ₄ OH	pH	p Cu	v NH ₄ OH	pH	p Cu
0,5	4,805	2,11	3,4	8,092	9,15
0,6	5,125	2,23	3,6	8,148	9,49
0,8	5,568	2,50	3,8	8,200	9,61
1,0	5,915	3,08	4,0	8,245	9,73
1,2	6,230	3,63	4,2	8,287	10,05
1,4	6,530	4,39	4,4	8,328	10,15
1,6	6,820	5,12	4,6	8,360	10,22
1,8	7,106	5,83	4,8	8,390	10,28
2,0	7,330	6,50	5,0	8,420	10,39
2,2	7,512	6,94	5,2	8,445	10,49
2,4	7,670	7,35	5,4	8,470	10,61
2,6	7,785	7,92	5,6	8,495	10,69
2,8	7,877	8,44	5,8	8,517	10,93
3,0	7,955	8,79	6,0	8,540	11,01
3,2	8,030	8,91	6,2	8,560	11,15

TABLEAU II. 5.

Rapport 2 : 100 .

v NH ₄ OH	pH	p Cu	"	v NH ₄ OH	pH	p Cu
0,5	4,450	1,75	"	3,4	7,410	6,33
0,6	4,790	1,81	"	3,6	7,547	6,77
0,8	5,154	1,93	"	3,8	7,668	7,18
1,0	5,410	2,02	"	4,0	7,770	7,52
1,2	5,610	2,15	"	4,2	7,865	7,86
1,4	5,785	2,46	"	4,4	7,943	8,27
1,6	5,945	2,68	"	4,6	8,010	8,48
1,8	6,105	2,94	"	4,8	8,070	8,59
2,0	6,270	3,28	"	5,0	8,125	8,79
2,2	6,435	3,61	"	5,2	8,175	9,03
2,4	6,610	4,06	"	5,4	8,220	9,18
2,6	6,770	4,50	"	5,6	8,260	9,40
2,8	6,930	4,90	"	5,8	8,300	9,55
3,0	7,100	5,33	"	6,0	8,335	9,64
3,2	7,260	5,75	"	6,2	8,360	9,70

TABLEAU II. 6.

Rapport 2,5 : 100.

v NH ₄ OH	pH	pCu	"	v NH ₄ OH	pH	p Cu
0,5	4,310	1,69	"	3,8	7,230	5,54
0,6	4,700	1,72	"	4,0	7,365	6,06
0,8	5,050	1,76	"	4,2	7,485	6,52
1,0	5,280	1,85	"	4,4	7,600	6,87
1,2	5,465	2,04	"	4,6	7,710	7,23
1,4	5,620	2,14	"	4,8	7,800	7,50
1,6	5,765	2,32	"	5,0	7,885	7,76
1,8	5,900	2,49	"	5,2	7,960	8,04
2,0	6,025	2,67	"	5,4	8,027	8,27
2,2	6,150	2,89	"	5,6	8,082	8,49
2,4	6,280	3,18	"	5,8	8,137	8,75
2,6	6,412	3,46	"	6,0	8,185	8,92
2,8	6,545	3,68	"	6,2	8,230	9,10
3,0	6,680	4,02	"	6,4	8,270	9,32
3,2	6,815	4,43	"	6,6	8,310	9,41
3,4	6,955	4,75	"	6,8	8,345	9,57
3,6	7,090	5,22	"	7,0	8,377	9,67

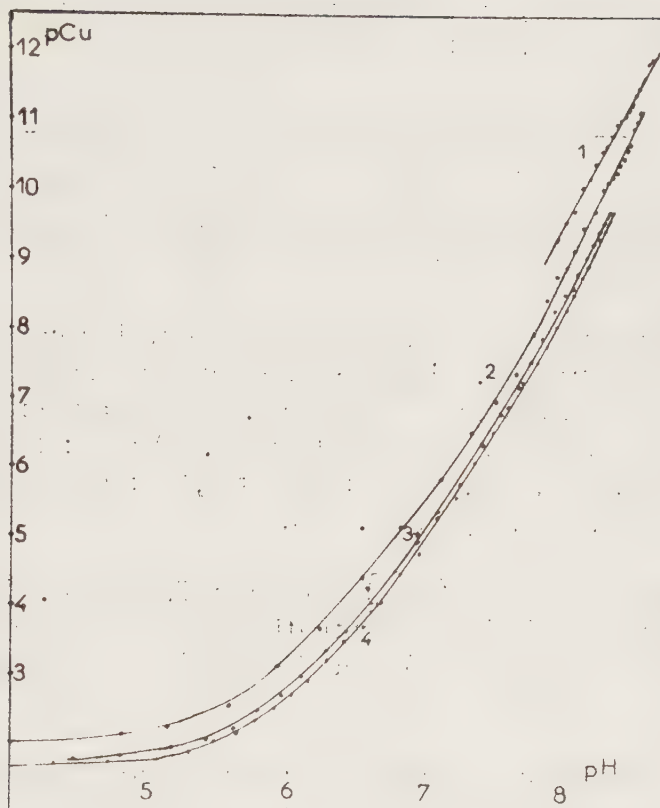


Figure II.

Courbes $p Cu = f (pH)$.

1 : Solution 2	-	Rapport	0,25	:	100
2 : Solution 5	-	Rapport	1	:	100
3 : Solution 8	-	Rapport	2	:	100
4 : Solution 9	-	Rapport	2,5	:	100

II. 1.3. - Détermination des constantes de stabilité.

Méthode de LEDEN.

La méthode de la surface potentiométrique nous a donné le potentiel des ions cuivriques libres et par suite leur concentration. Quant à la concentration en ammoniac libre, elle s'obtient à partir des courbes de neutralisation.

Les protons neutralisables à un instant de la neutralisation sont donnés par la relation (II. 2), et la concentration en ions ammonium libres par la

relation (II. 3). Par suite, la concentration en ammoniac libre est calculable d'après la relation II. 6 :

$$[\text{NH}_3] = \frac{K}{[\text{H}]} ([\text{NH}_4]_o + [\text{HClO}_4]_t + [\text{OH}] - [\text{H}]) \quad (\text{II. 6})$$

Connaissant les concentrations en cuivre et en ammoniac libres, il est possible d'appliquer la méthode de LEDEN.

Les fonctions F_n ont été calculées pour les rapports $[\text{Cu}]_t : [\text{NH}_4]_t$ les plus favorables, c'est-à-dire les forts rapports pour F_1 et F_2 et les faibles rapports pour F_3 et F'_4 . Nous avons choisi les rapports 3,5 : 100 pour calculer F_1 (Tableau II. 7) ; 2 : 100 et 2,5 : 100 pour F_2 (Tableaux II. 8 a, b) , 1 : 100 et 0,25 : 100 pour F_3 et 1 : 100 pour F'_4 . (Tableaux II. 9 a, b, et II. 10).

Les fonctions $F_n = f([\text{NH}_3])$ (Figures II. 4 à II. 7) sont représentées par des droites tant que la concentration en ammoniac est telle que seuls les deux complexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n+1}$ existent dans la solution.

Les valeurs ainsi obtenues pour les constantes de stabilité sont :

$$\log \beta_{10} = 4,19 ; \log \beta_{20} = 7,80 ; \log \beta_{30} = 10,72 \text{ et } \log \beta_{40} = 12,91$$

Comme aucune des quatre valeurs n'est nulle, ceci prouve que les quatre complexes successifs se forment effectivement.

REMARQUE 1.

La courbe $F_3 = f([\text{NH}_3])$ reste droite jusqu'à des concentrations en ammoniac atteignant $1,25 \cdot 10^{-1}$; les conditions expérimentales dans lesquelles nous travaillons ne permettent guère de dépasser ces concentrations en ammoniac. Il est donc peu probable que le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5$ se forme en quantité appréciable.

Nous avons cependant rapidement calculé la fonction :

$$F'_5 = \frac{[\text{Cu}]_t - [\text{Cu}]}{[\text{Cu}] [\text{NH}_3]^5}$$

TABLEAU II 7.

Fonction F_1 - Rapport 3,5 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	p Cu	p NH_3	$[\text{NH}_3]$	F_1
0,6	4,535	1,49	5,005	$9,89 \cdot 10^{-6}$	7400
0,7	4,715	1,52	4,825	$1,50 \cdot 10^{-5}$	10450
0,8	4,864	1,56	4,676	$2,11 \cdot 10^{-5}$	12230
0,9	4,983	1,60	4,558	$2,77 \cdot 10^{-5}$	13860
1,0	5,071	1,65	4,470	$3,39 \cdot 10^{-5}$	15730
1,1	5,162	1,70	4,380	$4,17 \cdot 10^{-5}$	17950
1,2	5,238	1,75	4,304	$4,97 \cdot 10^{-5}$	19260
1,3	5,311	1,80	4,231	$5,87 \cdot 10^{-5}$	20620
1,4	5,373	1,85	4,169	$6,77 \cdot 10^{-5}$	21210
1,5	5,438	1,90	4,105	$7,85 \cdot 10^{-5}$	22290
1,6	5,494	1,95	4,050	$8,91 \cdot 10^{-5}$	23140
1,7	5,550	2,00	3,994	$1,015 \cdot 10^{-4}$	24080
1,8	5,607	2,05	3,937	$1,16 \cdot 10^{-4}$	25020
1,9	5,658	2,10	3,897	$1,28 \cdot 10^{-4}$	25870
2,0	5,710	2,16	3,835	$1,46 \cdot 10^{-4}$	27620
2,1	5,760	2,23	3,796	$1,60 \cdot 10^{-4}$	30030
2,2	5,810	2,30	3,736	$1,835 \cdot 10^{-4}$	32290
2,3	5,860	2,36	3,696	$2,015 \cdot 10^{-4}$	33850
2,4	5,910	2,42	3,636	$2,31 \cdot 10^{-4}$	34870

TABLEAU II 8 a.

Fonction F_2 - Rapport 2 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	pCu	p NH_3	$[\text{NH}_3]$	F_2
1,60	5,945	2,65	3,600	$2,51.10^{-4}$	$8,05.10^7$
1,80	6,105	2,90	3,438	$3,65.10^{-4}$	$7,97.10^7$
1,92	6,200	3,08	3,345	$4,52.10^{-4}$	$9,00.10^7$
2,00	6,270	3,22	3,275	$5,31.10^{-4}$	$9,15.10^7$
2,11	6,360	3,42	3,185	$6,53.10^{-4}$	$1,02.10^8$
2,20	6,435	3,59	3,110	$7,75.10^{-4}$	$1,11.10^8$

TABLEAU II 8b.

Fonction F_2 - Rapport 2,5 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	pCu	p NH_3	$[\text{NH}_3]$	F_2
2,00	6,025	2,67	3,520	$3,02.10^{-4}$	$8,10.10^7$
2,20	6,150	2,89	3,395	$4,03.10^{-4}$	$8,35.10^7$
2,40	6,280	3,16	3,265	$5,44.10^{-4}$	$9,60.10^7$
2,43	6,300	3,20	3,245	$5,69.10^{-4}$	$9,65.10^7$
2,50	6,412	3,42	3,135	$7,32.10^{-4}$	$1,00.10^8$
2,60	6,480	3,56	3,065	$8,60.10^{-4}$	$1,07.10^8$
2,80	6,544	3,70	3,005	$9,88.10^{-4}$	$1,13.10^8$
3,00	6,680	4,40	2,870	$1,35.10^{-3}$	$1,45.10^8$

TABLEAU II. 9 a.

Fonction F_3 - Rapport 0,25 : 100.

v NH_4OH	pH	p Cu	p NH_3	$[\text{NH}_3]$	F_3
1,80	7,940	9,27	1,604	$2,49.10^{-2}$	$2,94.10^{11}$
2,20	8,085	9,80	1,461	$3,46.10^{-2}$	$3,71.10^{11}$
2,40	8,145	10,01	1,402	$3,96.10^{-2}$	$4,01.10^{11}$
2,60	8,195	10,21	1,353	$4,44.10^{-2}$	$4,50.10^{11}$
2,80	8,240	10,38	1,309	$4,91.10^{-2}$	$4,91.10^{11}$
3,00	8,285	10,535	1,265	$5,44.10^{-2}$	$5,15.10^{11}$
3,20	8,320	10,675	1,230	$5,88.10^{-2}$	$5,62.10^{11}$
3,40	8,355	10,80	1,196	$6,37.10^{-2}$	$5,89.10^{11}$
3,60	8,385	10,905	1,167	$6,80.10^{-2}$	$6,14.10^{11}$
3,80	8,417	11,04	1,136	$7,30.10^{-2}$	$6,78.10^{11}$
4,00	8,447	11,11	1,107	$7,82.10^{-2}$	$6,94.10^{11}$
4,20	8,475	11,24	1,080	$8,32.10^{-2}$	$7,25.10^{11}$
4,40	8,500	11,34	1,055	$8,81.10^{-2}$	$7,64.10^{11}$
4,60	8,525	11,43	1,031	$9,31.10^{-2}$	$7,75.10^{11}$
4,80	8,545	11,505	1,011	$9,75.10^{-2}$	$8,24.10^{11}$
5,00	8,568	11,585	0,989	$1,03.10^{-1}$	$8,45.10^{11}$
5,20	8,583	11,63	0,975	$1,06.10^{-1}$	$8,52.10^{11}$
5,40	8,605	11,72	0,954	$1,11.10^{-1}$	$9,50.10^{11}$
5,60	8,620	11,78	0,940	$1,15.10^{-1}$	$9,34.10^{11}$
5,80	8,640	11,86	0,921	$1,20.10^{-1}$	$9,88.10^{11}$
6,00	8,657	11,925	0,905	$1,245.10^{-1}$	$1,028.10^{12}$

TABLEAU II 9 b.

Fonction F_3 - Rapport 1 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{CH}$	pH	p Cu	p NH_3	$[\text{NH}_3]$	F_3
2,40	7,670	7,62	1,877	$1,33.10^{-2}$	$1,73.10^{11}$
2,48	7,720	7,79	1,827	$1,49.10^{-2}$	$1,81.10^{11}$
2,60	7,785	8,015	1,763	$1,73.10^{-2}$	$1,95.10^{11}$
2,69	7,830	8,18	1,718	$1,915.10^{-2}$	$2,05.10^{11}$
2,80	7,877	8,36	1,672	$2,13.10^{-2}$	$2,30.10^{11}$
3,00	7,955	8,645	1,595	$2,54.10^{-2}$	$2,61.10^{11}$
3,20	8,030	8,93	1,520	$3,02.10^{-2}$	$2,99.10^{11}$
3,40	8,092	9,18	1,459	$3,48.10^{-2}$	$3,47.10^{11}$
3,60	8,148	9,38	1,404	$3,94.10^{-2}$	$3,78.10^{11}$
3,80	8,200	9,57	1,353	$4,44.10^{-2}$	$4,08.10^{11}$
4,00	8,245	9,74	1,309	$4,91.10^{-2}$	$4,46.10^{11}$
4,20	8,283	9,90	1,268	$5,40.10^{-2}$	$4,83.10^{11}$
4,40	8,328	10,06	1,227	$5,935.10^{-2}$	$5,26.10^{11}$
4,60	8,360	10,18	1,196	$6,36.10^{-2}$	$5,61.10^{11}$
4,80	8,390	10,30	1,166	$6,82.10^{-2}$	$6,00.10^{11}$
5,00	8,420	10,42	1,137	$7,30.10^{-2}$	$6,44.10^{11}$
5,20	8,445	10,52	1,113	$7,70.10^{-2}$	$6,88.10^{11}$
5,40	8,470	10,62	1,089	$8,15.10^{-2}$	$7,30.10^{11}$
5,60	8,495	10,72	1,065	$8,60.10^{-2}$	$7,79.10^{11}$
5,80	8,517	10,815	1,044	$9,05.10^{-2}$	$8,33.10^{11}$
6,00	8,540	10,91	1,022	$9,50.10^{-2}$	$8,95.10^{11}$
6,20	8,560	10,98	1,003	$9,93.10^{-2}$	$9,16.10^{11}$
6,40	8,580	11,045	0,984	$1,04.10^{-1}$	$9,33.10^{11}$
6,60	8,600	11,12	0,965	$1,09.10^{-1}$	$9,79.10^{11}$
6,80	8,618	11,19	0,947	$1,13.10^{-1}$	$1,005.10^{12}$
7,00	8,635	11,26	0,931	$1,17.10^{-1}$	$1,05.10^{12}$

TABLEAU II. 10.

Fonction F'_4 - Rapport 1 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	p Cu	p NH_3	$1/ [\text{NH}_3]$	F'_4
2,485	7,720	7,77	1,827	67,1	$1,155 \cdot 10^{13}$
2,60	7,785	8,00	1,763	57,9	$1,115 \cdot 10^{13}$
2,69	7,830	8,18	1,718	52,2	$1,073 \cdot 10^{13}$
2,80	7,877	8,35	1,672	46,95	$1,057 \cdot 10^{13}$
3,00	7,955	8,65	1,595	39,4	$1,03 \cdot 10^{13}$
3,20	8,030	8,93	1,520	33,1	$9,91 \cdot 10^{12}$
3,40	8,092	9,16	1,459	28,75	$9,68 \cdot 10^{12}$
3,60	8,148	9,38	1,404	25,4	$9,60 \cdot 10^{12}$
3,80	8,200	9,57	1,353	22,5	$9,20 \cdot 10^{12}$
4,00	8,245	9,74	1,309	20,35	$9,09 \cdot 10^{12}$
4,20	8,283	9,90	1,268	18,5	$8,96 \cdot 10^{12}$
4,40	8,328	10,06	1,227	16,85	$8,86 \cdot 10^{12}$
4,60	8,360	10,18	1,196	15,7	$8,83 \cdot 10^{12}$

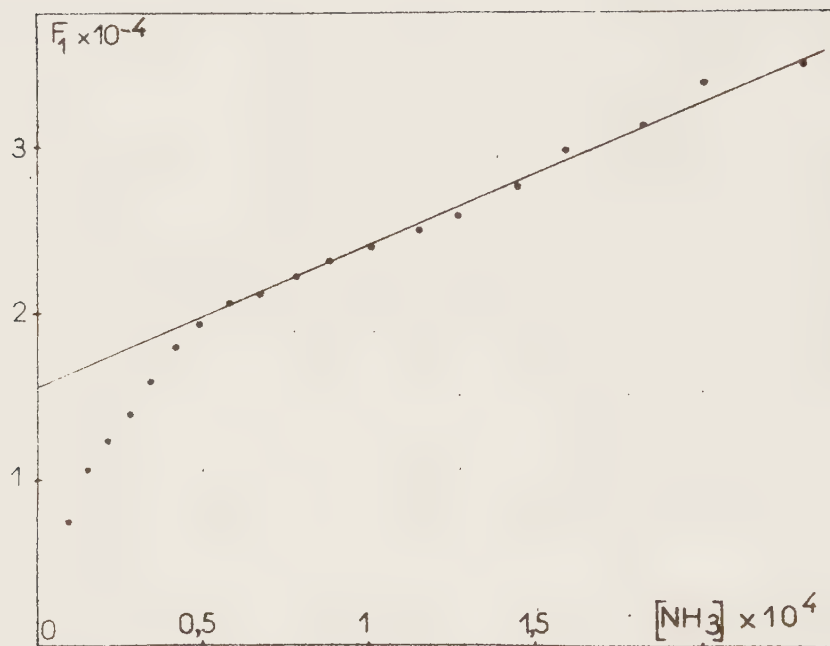


Figure II. 4.

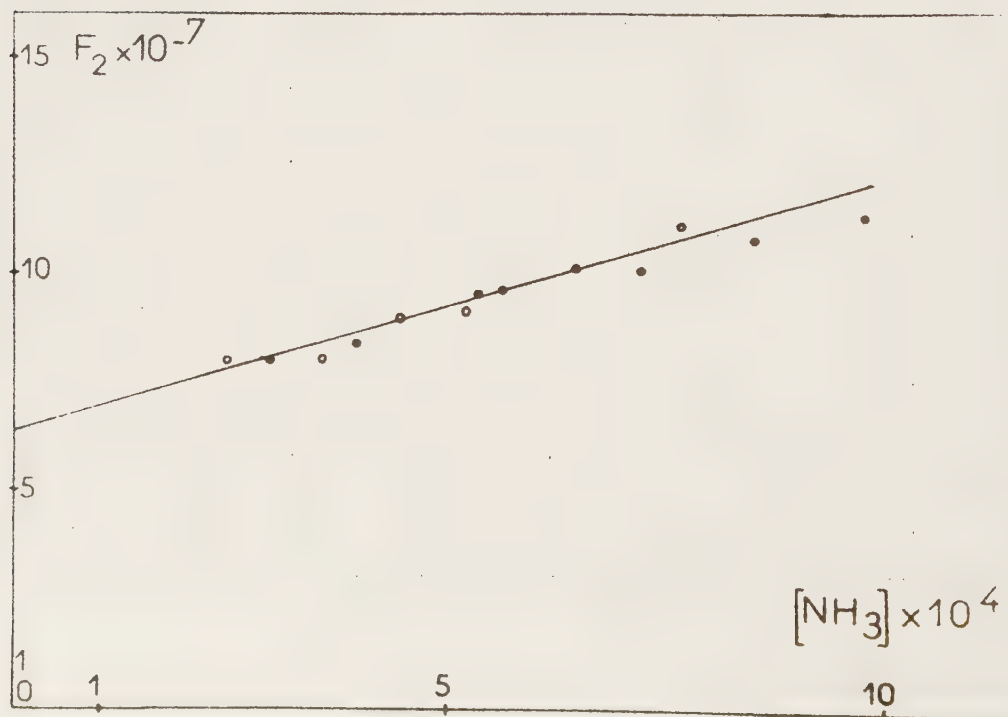


Figure II. 5.

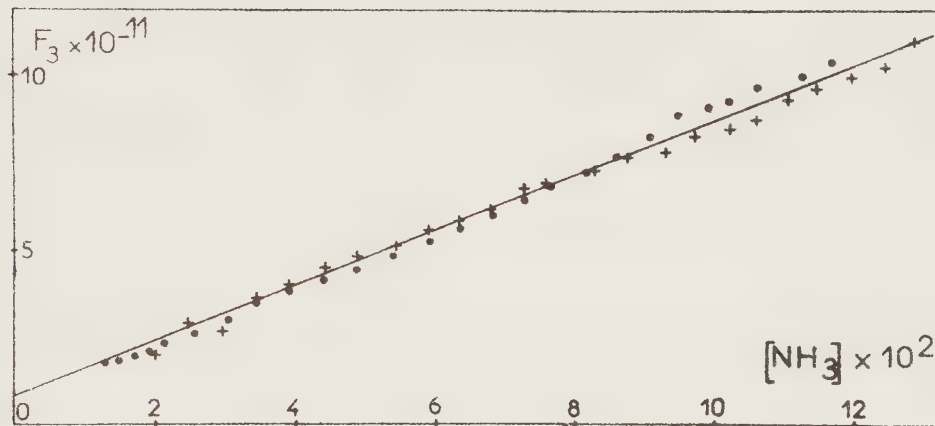


Figure II. 6 .

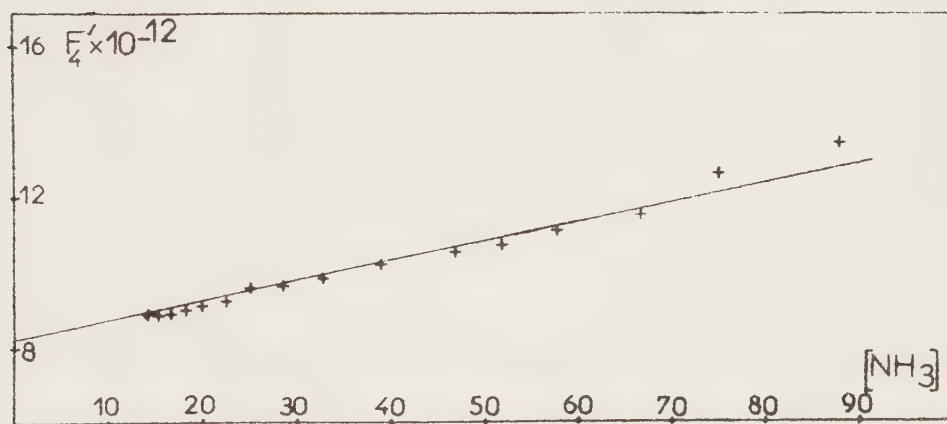


Figure II. 7 .

pour des concentrations en ammoniac importantes, allant jusqu'à 10^{-1} et pour le faible rapport

$$[\text{Cu}]_t : [\text{NH}_4]_t = 0,25 : 100 .$$

L'extrapolation pour $1 / [\text{NH}_3] = 0$ de la droite ainsi obtenue nous a donné : $\log \beta_{50} \cong 12,50$, donc $\log K_{50} \cong -0,40$, valeur voisine de celles trouvées par BJERRUM (9) ($\log K_{50} \cong -0,46$) et par ROSENBLATT (77) ($\log K_{50} \cong -0,52$).

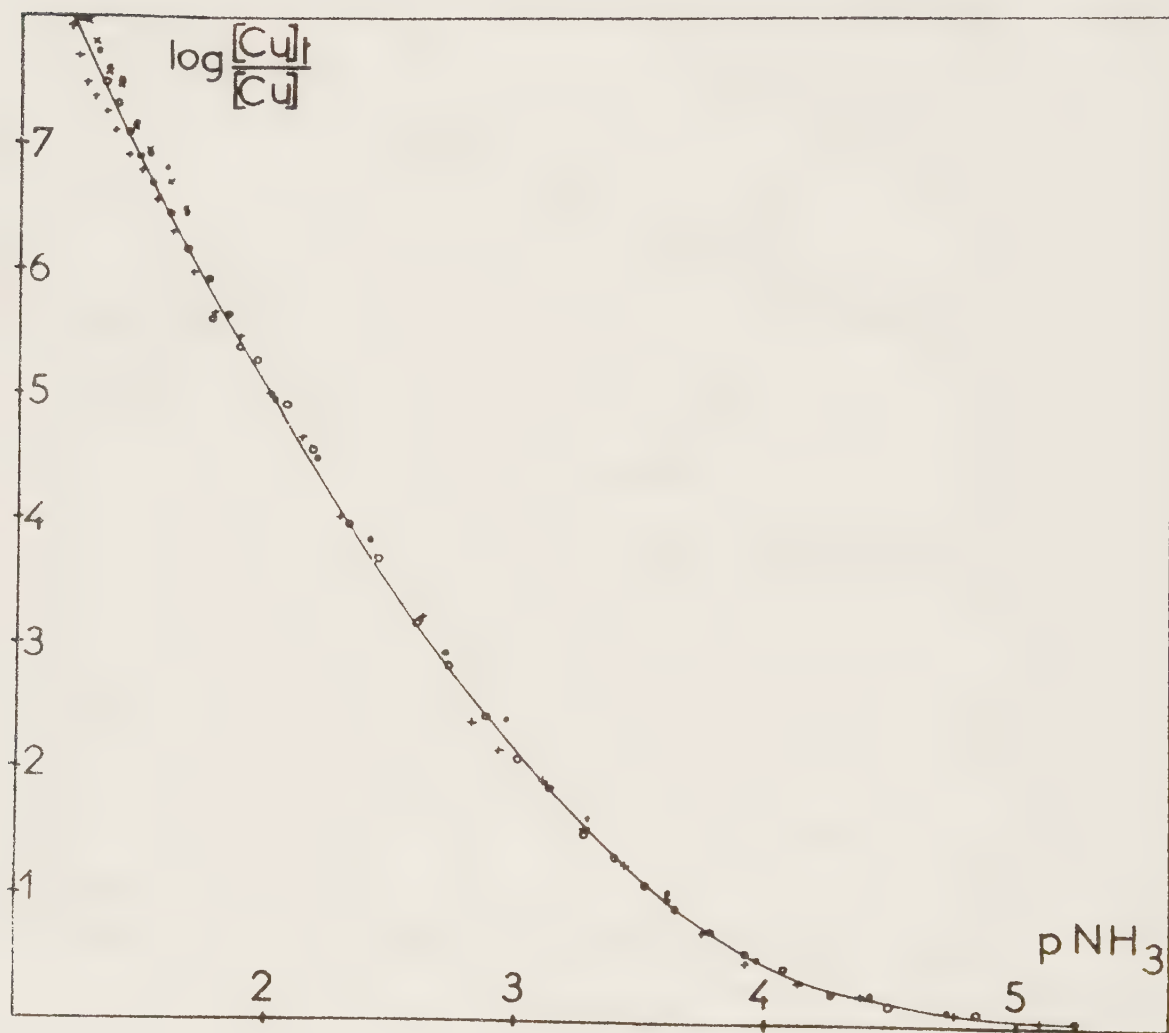


Figure II. 8 .

Le fait important à retenir est que pour les concentrations maximales en ammoniac étudiées, le complexe $Cu(NH_3)_5$ est le complexe supérieur formé, et que sa concentration reste alors négligeable vis-à-vis de celle du complexe tétramminé.

REMARQUE II.

Notons que la fonction F_1 de LEDEN s'écrit encore :

$$F_1 = \frac{[Cu]_t - [Cu]}{[Cu][NH_3]} = \frac{\frac{[Cu]_t}{[Cu]} - 1}{[NH_3]} \quad (II. 7)$$

Il est alors possible, en traçant la courbe unique :

$$\log \frac{[Cu]_t}{[Cu]} = f(p NH_3) \text{ (Figure II. 8)}$$

au lieu des courbes $p Cu = f(pH)$ pour différents rapports, d'obtenir une relation directe entre les logarithmes des deux grandeurs apparaissant dans F_1 :

$$[Cu]_t / [Cu] \text{ et } [NH_3],$$

et d'éviter ainsi le calcul répété de F_1 pour différents rapports.

Il en sera de même pour les fonctions $F_2, F_3 \dots F_n$, qui s'écriront :

$$F_n = \frac{\frac{[Cu]_t}{[Cu]} - 1 - \beta_{n-1}}{[NH_3]^n} \quad (II. 8)$$

II. 1.4. - Méthode des approximations successives de BJERRUM.

Les courbes de neutralisation tracées pour déterminer $p Cu$ (paragraphe II.1.2) fournissent par ailleurs toutes les données nécessaires au calcul du nombre moyen de formation $\bar{n}$ et de $p NH_3$.

L'équation (II. 6) donne la concentration en ammoniac libre.

$$\text{Par ailleurs } [NH_3 \text{ complexé}] = [NH_4]_t - [NH_4] - [NH_3] \quad (II. 9)$$

Donc :

$$[NH_3 \text{ complexé}] = B - [HClO_4]_t + [H] - [OH] - \frac{K}{[H]} ([NH_4]_0 + [HClO_4]_t + [OH] - [H]) \quad (II. 10)$$

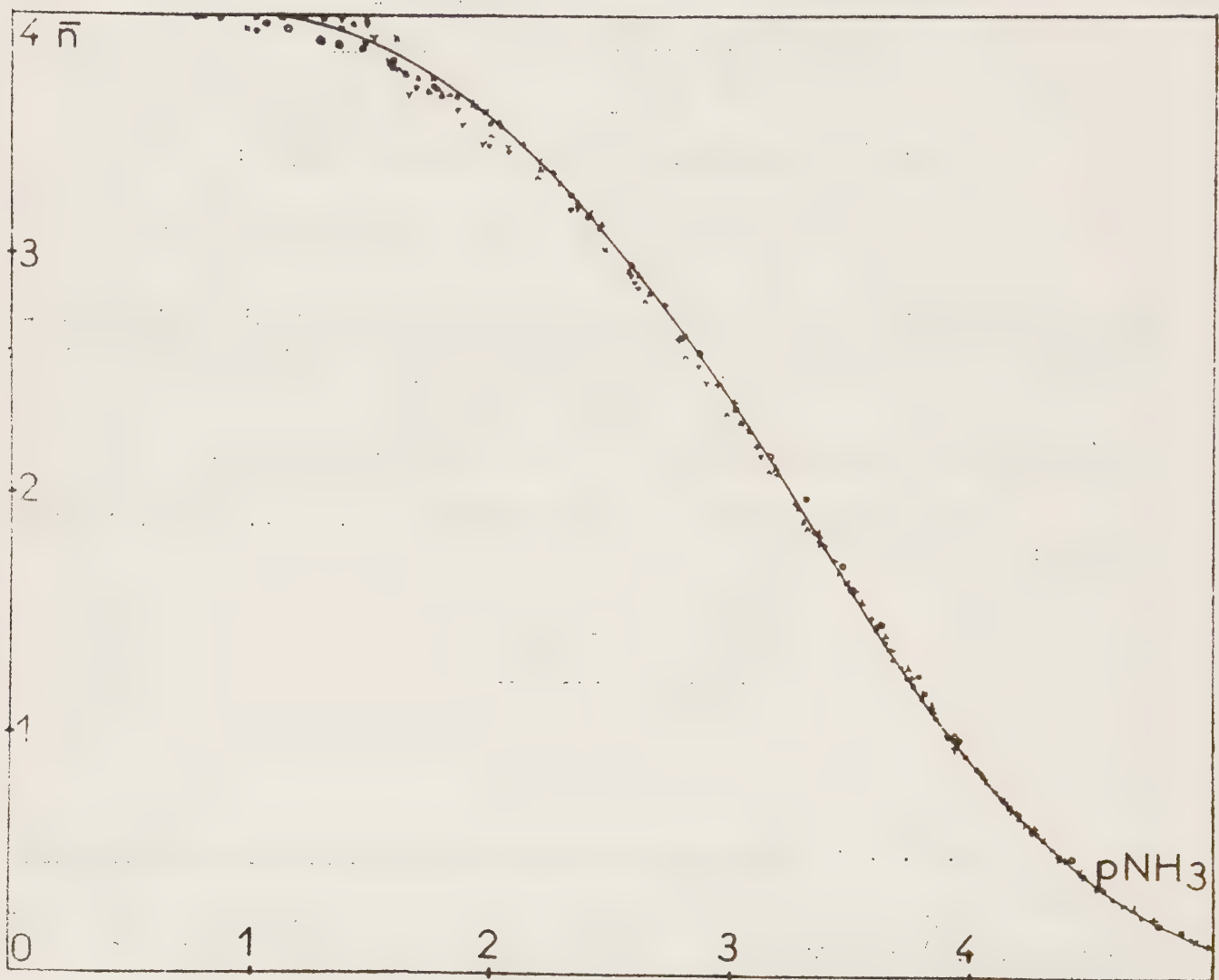


Figure II. 9 .

$$\bar{n} = \frac{B - [\text{HClO}_4]_t + [\text{H}] - [\text{OH}] - \frac{K}{[\text{H}]} ([\text{NH}_4]_o + [\text{HClO}_4]_t + [\text{OH}]_e - [\text{H}])}{[\text{Cu}]_t} \quad (\text{II. 11})$$

Nous avons calculé $\bar{n}$ pour pratiquement tous les rapports examinés (Tableaux II. 11 à II. 20) ; les valeurs obtenues pour ces différents rapports $[\text{Cu}]_t$: $[\text{NH}_4]_t$ se disposent le long d'une courbe unique : $\bar{n} = f(p \text{ NH}_3)$ (Figure II. 9).

TABLEAU II. 11.

Rapport 0,25 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$
0,50	5,615	3,925	0,945	1,30	7,670	1,875	3,54
0,60	6,170	3,37	1,82	1,50	7,805	1,74	3,59
0,70	6,650	2,89	2,48	1,70	7,902	1,64	3,675
0,80	6,965	2,575	2,92	1,80	7,943	1,60	3,77
0,90	7,187	2,355	3,20	1,90	7,982	1,56	3,80
1,00	7,348	2,195	3,395	2,10	8,051	1,495	3,91
1,10	7,483	2,06	3,445	2,60	8,190	1,36	3,98
1,20	7,590	1,95	3,46				

TABLEAU II. 12.

Rapport 0,5 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$
0,60	5,575	3,975	0,98	1,50	7,523	2,02	3,55
0,70	5,935	3,605	1,45	1,60	7,611	1,93	3,615
0,80	6,240	3,30	1,895	1,70	7,688	1,855	3,65
0,90	6,505	3,04	2,31	1,80	7,750	1,79	3,67
1,00	6,750	2,79	2,665	1,90	7,816	1,73	3,68
1,10	6,972	2,57	2,945	2,00	7,862	1,685	3,755
1,20	7,148	2,395	3,175	2,10	7,910	1,64	3,76
1,30	7,290	2,25	3,355	2,80	8,140	1,41	3,96
1,40	7,416	2,125	3,47				

TABLEAU II. 13.

Rapport 1 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$
0,50	4,785	4,755	0,25	1,90	7,225	2,32	3,255
0,60	5,130	4,41	0,495	2,00	7,332	2,215	3,37
0,70	5,390	4,15	0,74	2,10	7,428	2,12	3,46
0,80	5,577	3,96	0,985	2,20	7,517	2,03	3,535
0,90	5,755	3,785	1,23	2,60	7,790	1,76	3,70
1,00	5,915	3,625	1,47	3,00	7,968	1,58	3,79
1,10	6,074	3,46	1,71	3,40	8,096	1,455	3,86
1,20	6,230	3,31	1,95	3,80	8,200	1,355	3,88
1,30	6,382	3,16	2,175	4,20	8,283	1,27	3,90
1,40	6,535	3,01	2,39	6,20	8,560	1,01	3,93
1,50	6,685	2,86	2,60	8,20	8,726	0,835	3,995
1,60	6,831	2,71	2,80	8,60	8,752	0,82	4,03
1,70	6,970	2,575	2,97	9,00	8,778	0,795	4,05
1,80	7,105	2,44	3,12				

TABLEAU II. 14.

Rapport 1,25 : 100

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$
0,50	4,665	4,875	0,195	4,20	8,196	1,36	3,94
1,00	5,725	3,815	1,18	4,60	8,276	1,28	3,99
1,40	6,265	3,275	1,95	5,00	8,348	1,21	4,00
1,80	6,747	2,80	2,665	5,40	8,415	1,145	3,95
2,20	7,203	2,345	3,22	5,80	8,467	1,095	4,01
2,60	7,560	1,99	3,55	6,20	8,516	1,05	3,96
3,00	7,803	1,75	3,71	6,60	8,558	1,01	3,99
3,40	7,972	1,58	3,81	7,00	8,599	0,97	3,94
3,80	8,097	1,455	3,88				

TABLEAU II. 15.

Rapport 1,5 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$
0,50	4,605	4,935	0,165	2,60	7,272	2,28	3,30
1,00	5,605	3,935	0,99	3,00	7,576	1,975	3,60
1,40	6,057	3,485	1,64	3,40	7,802	1,75	3,74
1,80	6,472	3,07	2,27	3,80	7,960	1,59	3,90
2,20	6,890	2,655	2,845	4,20	8,080	1,475	3,98

TABLEAU II. 16.

Rapport 2 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$
0,50	4,475	5,065	0,125	1,60	5,952	3,59	1,485
0,60	4,780	4,76	0,25	1,70	6,030	3,515	1,605
0,70	4,997	4,545	0,37	1,80	6,114	3,43	1,73
0,80	5,150	4,39	0,495	1,90	6,196	3,35	1,85
0,90	5,280	4,26	0,62	2,00	6,279	3,265	1,97
1,00	5,397	4,145	0,74	2,10	6,349	3,195	2,09
1,10	5,506	4,035	0,87	2,20	6,440	3,105	2,21
1,20	5,605	3,935	0,99	2,40	6,603	2,945	2,47
1,30	5,698	3,845	1,115	2,60	6,765	2,785	2,66
1,40	5,785	3,755	1,24	2,80	6,940	2,605	2,87
1,50	5,870	3,67	1,36				

TABLEAU II. 17 .
Rapport 2,5 : 100.

$v \text{NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$	$v \text{NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$
0,50	4,464	5,075	0,10	2,60	6,430	3,12	2,165
1,00	5,290	4,25	0,60	3,00	6,695	2,855	2,54
1,40	5,628	3,915	0,995	3,40	6,963	2,59	2,89
1,80	5,900	3,645	1,39	3,80	7,236	2,315	3,195
2,20	6,160	3,385	1,79	4,20	7,490	2,065	3,435

TABLEAU II. 18 .
Rapport 3 : 100

$v \text{NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$	$v \text{NH}_4\text{OH}$	pH	p NH_3	$\bar{n}$
0,50	4,310	5,23	0,08	1,30	5,420	4,12	0,75
0,60	4,625	4,915	0,165	1,40	5,490	4,05	0,83
0,70	4,812	4,73	0,25	1,50	5,560	3,985	0,91
0,80	4,952	4,59	0,33	1,60	5,627	3,915	0,995
0,90	5,065	4,475	0,42	1,70	5,687	3,855	1,07
1,00	5,166	4,375	0,50	1,80	5,746	3,80	1,16
1,10	5,257	4,285	0,58	1,90	5,806	3,74	1,24
1,20	5,340	4,20	0,665	2,00	5,863	3,68	1,325

TABLEAU II. 19.

Rapport 3,5 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$
0,50	4,210	5,33	0,07	2,60	5,995	3,55	1,56
0,60	4,535	5,005	0,14	3,00	6,180	3,37	1,84
0,80	4,864	4,675	0,28	3,40	6,366	3,185	2,12
1,00	5,071	4,47	0,425	3,80	6,550	3,005	2,395
1,20	5,238	4,305	0,57	4,20	6,747	2,81	2,66
1,40	5,373	4,17	0,71	4,60	6,948	2,61	2,92
1,60	5,494	4,05	0,85	5,00	7,16	2,40	3,16
1,80	5,607	3,935	0,995	5,40	7,365	2,195	3,375
2,00	5,705	3,84	1,13	5,80	7,558	2,005	3,55
2,20	5,802	3,745	1,275	6,00	7,650	1,91	3,63
2,40	5,898	3,65	1,42				

TABLEAU II. 20.

Rapport 4 : 100.

$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$v \text{ NH}_4\text{OH}$	pH	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$
0,50	4,150	5,39	0,06	2,60	5,890	3,66	1,37
0,60	4,458	5,08	0,12	3,00	6,062	3,49	1,615
0,80	4,803	4,735	0,25	3,40	6,230	3,32	1,86
1,00	5,010	4,53	0,375	3,80	6,398	3,155	2,10
1,20	5,166	4,375	0,50	4,20	6,572	2,985	2,34
1,40	5,294	4,25	0,62	4,60	6,745	2,81	2,58
1,60	5,410	4,135	0,745	5,00	6,920	2,64	2,81
1,80	5,513	4,03	0,87	5,40	7,104	2,455	3,03
2,00	5,608	3,935	0,995	5,80	7,291	2,28	3,26
2,20	5,702	3,845	1,12	6,00	7,387	2,175	3,33
2,40	5,798	3,75	1,245				

Une valeur approchée des constantes K_{10} , K_{20} , K_{30} , K_{40} est donnée par l'inverse de la concentration en ammoniac aux valeurs de $\bar{n} = 1/2, 3/2, 5/2$ et $7/2$. On raffine ensuite ces valeurs par le calcul d'approximations successives de BJERRUM à l'aide de la relation (I. 18). La convergence est assez lente, mais, comme le montre le tableau II. 21, il n'est pas nécessaire de prolonger le calcul au delà du 6ème tour.

TABEAU II. 21.

	$K_{10} \cdot 10^{-4}$	$K_{20} \cdot 10^{-3}$	$K_{30} \cdot 10^{-2}$	$K_{40} \cdot 10^{-2}$
$1/[\text{NH}_3] \bar{n} = n - 1/2$	2,342	3,759	8,496	1,202
1er tour	1,551	3,788	10,340	1,643
2ème tour	1,540	3,454	9,710	1,674
3ème tour	1,590	3,507	9,566	1,681
4ème tour	1,582	3,537	9,517	1,683
5ème tour	1,579	3,548	9,501	1,684
6ème tour	1,567	3,562	9,485	1,685

Les valeurs que nous avons retenues sont :

$$\log K_{10} = 4,195 ; \quad \log K_{20} = 3,552 ; \quad \log K_{30} = 2,977 ; \quad \log K_{40} = 2,227$$

Soit :

$$\log \beta_{10} = 4,195 ; \quad \log \beta_{20} = 7,747 ; \quad \log \beta_{30} = 10,724 ; \quad \log \beta_{40} = 12,951.$$

II. 1.5. - Méthode des moindres carrés.

Nous avons pu appliquer la méthode des moindres carrés au système cuivre-ammoniac grâce au programme FORTRAN établi par DEELSTRA, VANDERLEEN et VERBEEK (29) pour l'ordinateur I. B. M. 1620, en vue de leur étude sur les complexes de terres rares.

Le tableau II. 22 résume les opérations effectuées par l'ordinateur.

TABLEAU II. 22.

	K_{10}	K_{20}	K_{30}	K_{40}
$1/[NH_3] \bar{n} = n - 1/2$	$2,342 \cdot 10^4$	$3,759 \cdot 10^3$	$8,496 \cdot 10^2$	$1,202 \cdot 10^2$
1ère itération	$1,438 \cdot 10^4$	$3,450 \cdot 10^3$	$9,621 \cdot 10^2$	$1,589 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$3,77 \cdot 10^2$	65	15	1,8
2ème itération	$1,571 \cdot 10^4$	$3,641 \cdot 10^3$	$9,262 \cdot 10^2$	$1,682 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$2,64 \cdot 10^2$	76	20	2,7
3ème itération	$1,573 \cdot 10^4$	$3,660 \cdot 10^3$	$9,257 \cdot 10^2$	$1,685 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$2,87 \cdot 10^2$	79	19	2,9
4ème itération	$1,573 \cdot 10^4$	$3,660 \cdot 10^3$	$9,257 \cdot 10^2$	$1,685 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$2,88 \cdot 10^2$	79	19	2,9
5ème itération	$1,573 \cdot 10^4$	$3,660 \cdot 10^3$	$9,257 \cdot 10^2$	$1,685 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$2,88 \cdot 10^2$	79	19	2,9
6ème itération	$1,573 \cdot 10^4$	$3,660 \cdot 10^3$	$9,257 \cdot 10^2$	$1,685 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$2,88 \cdot 10^2$	79	19	2,9
7ème itération	$1,573 \cdot 10^4$	$3,660 \cdot 10^3$	$9,257 \cdot 10^2$	$1,685 \cdot 10^2$
Déviatiqn quadratique sur K_{no}	$2,88 \cdot 10^2$	79	19	2,9

Les valeurs obtenues par cette méthode sont :

$$\log K_{10} = 4,197 ; \log K_{20} = 3,563 ; \log K_{30} = 2,967 ; \log K_{40} = 2,227$$

soit :

$$\log \beta_{10} = 4,197 ; \log \beta_{20} = 7,760 ; \log \beta_{30} = 10,727 ; \log \beta_{40} = 12,954.$$

II. 1.6. - Comparaison des résultats.

Le tableau II. 23 rassemble les valeurs des constantes obtenues par les différentes méthodes examinées.

TABLEAU II. 23.

	$\log \beta_{10}$	$\log \beta_{20}$	$\log \beta_{30}$	$\log \beta_{40}$
Méthode de BJERRUM	4,195	7,747	10,724	12,951
Méthode des moindres carrés	4,197	7,760	10,727	12,954
Méthode de LEDEN (à partir de la surface potentiométrique)	4,19	7,80	10,72	12,91
Valeurs retenues	4,195	7,75	10,725	12,95

Comme l'avaient déjà montré SULLIVAN, RYDBERG et MILLER(91) la méthode des approximations successives de BJERRUM et la méthode des moindres carrés conduisent, dans le cas des complexes aminés cuivriques à une excellente concordance, puisque l'écart sur le logarithme des constantes de stabilité n'excède jamais 0,013.

Les résultats obtenus à partir de la surface potentiométrique s'écartent au maximum de 0,05 des valeurs trouvées par les deux méthodes précédentes. La concordance est donc suffisamment bonne pour

qu'on puisse légitimement faire de nouveau appel à la surface potentiométrique lorsque le système est plus compliqué, en particulier lorsqu'il se forme des chélates complexes.

Notons qu'à partir de mesures spectrales, les méthodes de YATSKIRSKII (103) et de BUDARIN (104) nous ont permis de recouper les résultats potentiométriques, du moins pour les constantes extrêmes (63) ; il ne faut d'ailleurs pas s'attendre à obtenir des résultats précis pour les constantes intermédiaires, du fait de la limite de précision des mesures spectrophotométriques et de la complexité déjà importante du système (5 espèces absorbantes en présence). Nous avons trouvé pour les 4 constantes : $\log K_{10} = 4,16$; $\log K_{20} = 3,31$; $\log K_{30} = 3,38$; $\log K_{40} = 2,20$.

II. 1.7. - Détermination directe de la constante globale à l'aide de la surface potentiométrique.

La courbe $\bar{n} = f(p \text{ NH}_3)$ peut être transformée en une droite en portant $p \text{ NH}_3$ en fonction de $\log \frac{\bar{n}}{4 - \bar{n}}$ (Tableau II. 24).

TABLEAU II. 24.

$\bar{n}$	$\log \frac{\bar{n}}{4 - \bar{n}}$	$p \text{ NH}_3$	$\bar{n}$	$\log \frac{\bar{n}}{4 - \bar{n}}$	$p \text{ NH}_3$
0,40	-0,956	4,50	2,50	+0,222	2,93
0,50	-0,845	4,38	2,70	+0,318	2,77
0,70	-0,674	4,18	2,90	+0,422	2,63
0,90	-0,537	4,00	3,00	+0,477	2,545
1,00	-0,477	3,92	3,10	+0,537	2,46
1,20	-0,367	3,785	3,20	+0,620	2,37
1,50	-0,221	3,575	3,30	+0,674	2,285
1,70	-0,131	3,45	3,40	+0,766	2,185
2,00	0	3,245	3,50	+0,846	2,06
2,30	+0,132	3,06	3,60	+0,954	1,965

La courbe $p \text{ NH}_3 = f(\bar{n})$, qu'on peut considérer comme une courbe de neutralisation est ainsi transformée en une droite d'équation :

$$p \text{ NH}_3 = a - b \log \frac{\bar{n}}{4 - \bar{n}} \quad (\text{II. 12})$$

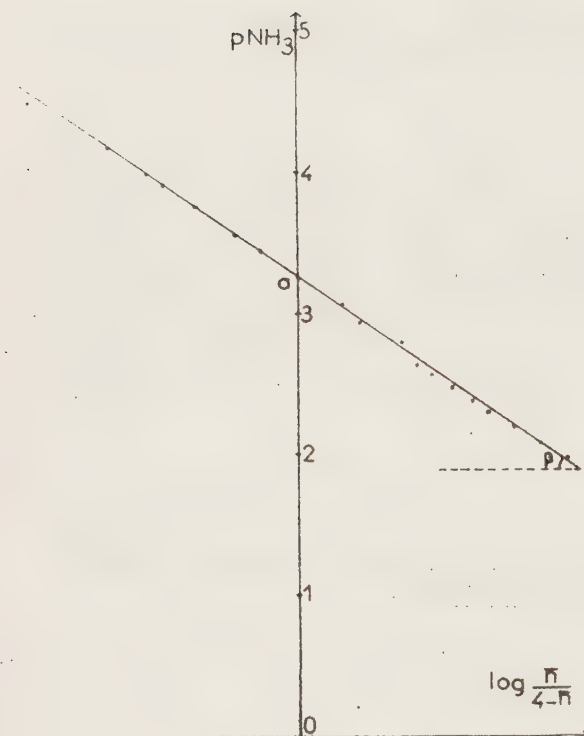


Figure II. 10.

dont on détermine graphiquement l'ordonnée à l'origine et la pente (Figure II. 10) :

$$p \text{ NH}_3 = 3,24 - 0,70 \log \frac{\bar{n}}{4 - \bar{n}} \quad (\text{II. 13})$$

Ecrivons l'équilibre d'ionisation du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$:



auquel correspond une constante

$$\chi_4 = 1/\beta_{40} = \frac{[\text{Cu}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]} \quad (\text{II. 14}).$$

Pour $\bar{n} = 4$, le complexe étant entièrement formé, on peut négliger la concentration en cuivre libre dû à l'ionisation du complexe, et écrire :

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] = [\text{Cu}]_t \quad (\text{II. 15}).$$

Donc :

$$\frac{1}{\beta_{40}} = \frac{[\text{Cu}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}]_t} \quad (\text{II. 16}).$$

$$\log \beta_{40} = - \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}]_t} + 4 p \text{ NH}_3 \quad (\text{II. 17}).$$

Or, la surface potentiométrique limitée de $\bar{n} = 0$ à $\bar{n} = 4$ a pour expression :

$$S = - \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}]_t} + \left[\bar{n} p \text{ NH}_3 \right]_0^4 \quad (\text{II. 18}).$$

$$S = - \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}]_t} + 4 p \text{ NH}_3 \quad (\text{II. 19}).$$

$$\text{On obtient donc la relation très simple : } S = \log \beta_{40} \quad (\text{II. 20})$$

Il est en pratique impossible de déterminer graphiquement la surface

$S = \int_0^4 p \text{NH}_3 \cdot d\bar{n}$, car on ne connaît pas la valeur de $p \text{NH}_3$ pour laquelle $\bar{n}$ s'annule. Par ailleurs, la valeur $\bar{n} = 4$ est atteinte asymptotiquement, et là encore, il est difficile d'attribuer une valeur de $p \text{NH}_3$ précise pour $\bar{n} = 4$.

Il est donc préférable, pour obtenir la surface, de calculer l'intégrale :

$$S = \int_0^4 p \text{NH}_3 d\bar{n} = \int_0^4 \left(a - b \log \frac{\bar{n}}{4 - \bar{n}} \right) d\bar{n} \quad (\text{II. 21})$$

L'intégration donne facilement la grandeur de la surface potentiométrique

$$S = a \left[\bar{n} \right]_0^4 - b \left[\bar{n} (\log \bar{n} - 0,4343) \right]_0^4 + b \left[\bar{n} \log (4 - \bar{n}) \right]_0^4 - 0,4343 b \left[\bar{n} \right]_0^4 - 4 b \left[\log (4 - \bar{n}) \right]_0^4 \quad (\text{II. 22})$$

$$\text{Soit :} \quad S = 4 a \quad (\text{II. 23})$$

$$\log \beta_{40} = S = 12,96,$$

qui est bien la valeur obtenue par les méthodes précédentes.

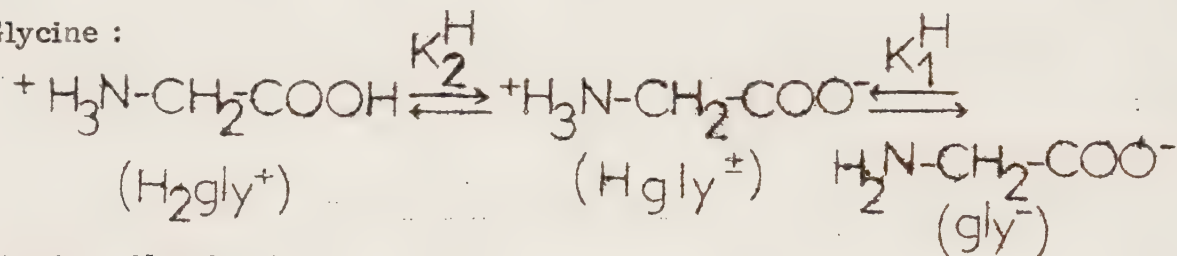
II. 2. - Les chélates cuivriques de la glycine et de l'acide sulfo-5-salicylique.

Les chélates du cuivre(II) tant avec la glycine (1)(16)(25)(26)(41)(54)(55)(60)(72) qu'avec l'acide sulfosalicylique (54)(65)(66)(69)(70)(59)(44)(56) ont déjà fait l'objet de nombreuses études. Cependant, le milieu dans lequel nous travaillons n'ayant jamais été utilisé, il nous faut de nouveau déterminer les constantes de stabilité de ces chélates et les constantes d'ionisation des deux agents chélatants. Remarquons cependant que d'après les études antérieures, il ne se forme dans des conditions normales de concentrations : rapports cuivre-agent chélatant moyens, que les deux chélates Cu L et Cu L_2 .

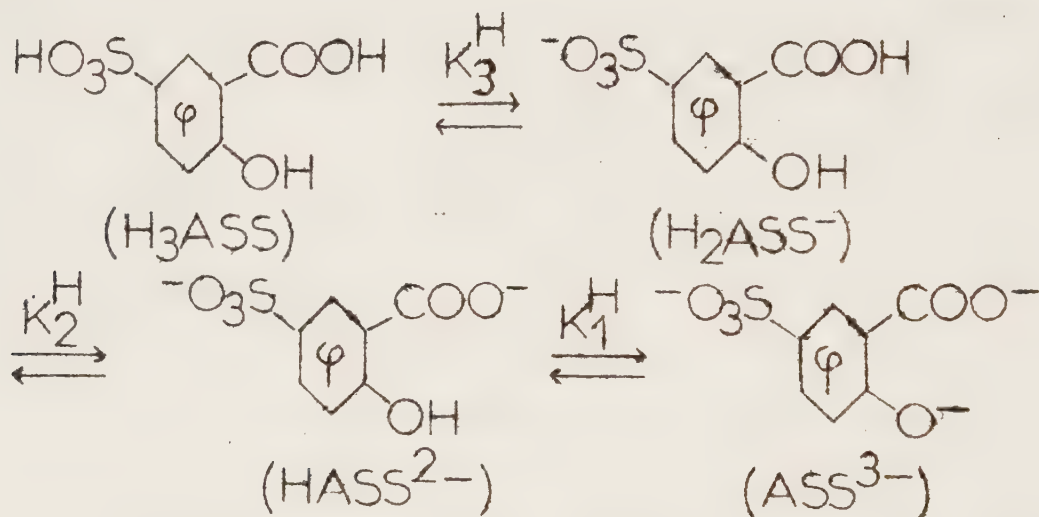
II. 2.1. - Constantes d'ionisation de la glycine et de l'acide sulfosalicylique.

Les deux agents chélatants utilisés donnent lieu aux équilibres suivants :

Glycine :



Acide sulfosalicylique



A ces équilibres correspondent les constantes d'ionisation :

$$K_3^H = \frac{[H_2 L] [H]}{[H_3 L]} \quad K_2^H = \frac{[H L] [H]}{[H_2 L]} \quad K_1^H = \frac{[L] [H]}{[H L]}$$

L représentant gly^- ou ASS^{3-}

II. 2.1.1. - Constante acide K_2^H .

II. 2.1.1.1. - Glycine.

Nous avons déterminé la constante acide K_2^H de la glycine en ajoutant de l'acide perchlorique molaire à 100 ml d'une solution molaire en perchlorate d'ammonium et dixième ou centième - molaire en glycine.

En chaque point de la courbe de neutralisation, $p K_2^H$ est donné par la relation :

$$p K_2^H = pH - \log \left(\frac{[gly]_t}{[HClO_4]_t + [gly]_t - [H]} - 1 \right) \quad (II. 24)$$

On obtient ainsi une série de valeurs sensiblement constantes autour de 2,495 (Tableau II. 25).

TABLEAU II. 25.

Constante d'ionisation acide K_2^H de la glycine ($[gly]_t = 10^{-2}$ mole/l)

$v HClO_4$	pH	$p K_2^H$	$v HClO_4$	pH	$p K_2^H$
3,20	2,852	2,500	6,25	2,351	2,493
3,50	2,796	2,498	6,50	2,313	2,493
3,75	2,751	2,499	6,75	2,275	2,487
4,00	2,706	2,496	7,00	2,237	2,497
4,25	2,663	2,496	7,25	2,199	2,490
4,50	2,621	2,495	7,50	2,161	2,492
4,75	2,585	2,495	7,75	2,122	2,487
5,00	2,541	2,493	8,00	2,086	2,487
5,25	2,504	2,496	8,25	2,048	2,485
5,50	2,466	2,496	8,50	2,011	2,486
5,75	2,428	2,495	8,60	1,997	2,487
6,00	2,389	2,494			

Nous avons retenu comme valeur moyenne : $p K_2^H = 2,495 \pm 0,01$.

II. 2. 1. 1. 2. - Acide sulfosalicylique.

MARTIN (54) a montré, en traçant la courbe $\bar{p} = f(pH)$ ($\bar{p}$: nombre de protons fixés par molécule d'acide sulfosalicylique) que le groupement sulfonique de l'acide sulfosalicylique est complètement ionisé et se comporte donc comme un acide fort. En effet, à pH 1,50, $\bar{p}$ n'atteint même pas 1 ; on peut donc négliger K_3^H et poser $K_3^H = 0$.

Nous avons neutralisé par de la soude molaire 100 ml d'une solution molaire en perchlorate d'ammonium et 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-2}$ ou $5 \cdot 10^{-2}$ M en acide sulfosalicylique.

A un instant donné de la neutralisation, le nombre de protons neutralisables est donné par l'équation :

$$3 [ASS]_t - B = [H ASS] + 2[H_2 ASS] + [H] - [OH] \quad (II. 25)$$

$$\text{et} \quad [ASS]_t \simeq [H ASS] + [H_2 ASS] \quad (II. 26)$$

puisque $H_3 ASS$ n'existe pratiquement pas, et qu'aux pH examinés ASS^{---} est négligeable.

$$\text{Par suite : } [H_2 ASS] = 2 [ASS]_t - (B + [H] - [OH]) \quad (II. 27)$$

$$[H ASS] = B + [H] - [OH] - [ASS]_t \quad (II. 28)$$

$$\text{et} \quad p K_2^H = pH + \log \left(\frac{[ASS]_t}{B + [H] - [OH] - [ASS]_t} - 1 \right) \quad (II. 29)$$

Le tableau II. 26 donne les valeurs obtenues pour une concentration totale en acide sulfosalicylique de 10^{-2} mole/litre.

La valeur moyenne retenue est $p K_2^H = 2,35 \pm 0,01$.

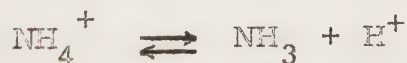
TABLEAU II. 26.

Constante d'ionisation K_2^H de l'acide sulfo-5-salicylique ($[ASS]_t = 10^{-2}$ mole/l.)

v NaOH	pH	p K_2^H		v NaOH	pH	p K_2^H
0,20	1,964	2,354		0,85	2,238	2,355
0,25	1,981	2,354		0,90	2,264	2,352
0,30	1,998	2,350		0,95	2,293	2,356
0,35	2,017	2,355		1,00	2,322	2,355
0,40	2,036	2,356		1,05	2,354	2,357
0,45	2,055	2,353		1,10	2,386	2,359
0,50	2,075	2,353		1,15	2,419	2,358
0,55	2,094	2,345		1,20	2,454	2,357
0,60	2,116	2,346		1,25	2,489	2,352
0,65	2,138	2,346		1,30	2,528	2,352
0,70	2,162	2,349		1,35	2,570	2,353
0,75	2,186	2,350		1,40	2,614	2,352
0,80	2,211	2,351		1,45	2,661	2,351

II. 2.1.2. - Constante basique K_1^H .

La présence d'ions ammonium en grand excès par rapport à l'agent chélatant rend malaisée, voire impossible, la détermination de la constante basique par potentiométrie, du fait de l'équilibre d'ionisation :



On peut cependant, dans le cas de l'acide sulfosalicylique opérer par spectrophotométrie dans l'ultraviolet (65)(69). Cependant, aux pH élevés ainsi nécessaires, la majeure partie des ions ammonium est transformée en ammoniac, et le milieu expérimental ne peut plus être considéré comme étant le perchlorate d'ammonium molaire.

Remarquant alors que le passage du milieu $NaClO_4$ M à NH_4ClO_4 M à la même température de 25°C ne fait varier le p K_2^H que de quelques centièmes (2,47 et 2,495 pour la glycine, 2,30 et 2,35 pour l'acide sulfosalicylique),

nous avons admis que le changement de milieu avait le même effet sur la constante basique, et nous avons pris des valeurs légèrement supérieures à celles obtenues en milieu NaClO_4 M (59), soit :

$$\begin{aligned} \text{Glycine} \quad p K_1^H &= 9,80 \text{ (} 9,75 \text{ en milieu } \text{NaClO}_4 \text{ M)} \\ \text{Acide sulfosalicylique} \quad p K_1^H &= 11,52 \text{ (} 11,47 \text{ en milieu } \text{NaClO}_4 \text{ M)}. \end{aligned}$$

II. 2.2. - Constantes de stabilité des chélates cuivriques de la glycine et de l'acide sulfosalicylique.

Nous avons fait appel, pour déterminer les constantes de stabilité des chélates cuivriques simples de la glycine et de l'acide sulfosalicylique à la fois à la méthode des approximations successives de BJERRUM, à la méthode "projection strip" de ROSSOTTI et ROSSOTTI et à la méthode des moindres carrés.

Lorsqu'on neutralise par de la soude des solutions de concentrations connues en ions cuivriques et en agent chélatant, la courbe obtenue permet le calcul du nombre moyen de formation $\bar{n}$ et du potentiel du coordinat : p L.

En effet, au cours de la neutralisation, le nombre de protons neutralisables est représenté par l'équation :

$$[H]_t - B = [H L] + 2 [H_2 L] + [H] - [OH] \quad (\text{II. 30})$$

$$\text{Avec } [H]_t = [HClO_4]_t + [gly]_t \quad (\text{pour la glycine}) \quad (\text{II. 31})$$

$$[H]_t = [HClO_4]_t + 3 [ASS]_t \quad (\text{pour l'acide sulfosalicylique}) \quad (\text{II. 32})$$

$$[H L] + 2 [H_2 L] = [L] \left(\frac{[H]}{K_1^H} + 2 \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H} \right) = [H]_t - (B + [H] - [OH]) \quad (\text{II. 33})$$

D'où la concentration en coordinat libre :

$$[L] = \frac{[H]_t - (B + [H] - [OH])}{\frac{[H]}{K_1^H} + 2 \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H}} \quad (II, 34)$$

et

$$\bar{n} = \frac{[L]_t - [L] \left(1 + \frac{[H]}{K_1^H} + \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H} \right)}{[Cu]_t} \quad (II, 35)$$

II. 2.2.1. - Les chélates cuivriques de la glycine.

Les courbes de neutralisation tracées pour la détermination de p Cu dans le cas du système mixte cuivre - ammoniac - glycine (paragraphe III. 1.1.) sont également exploitables pour le calcul de $\bar{n}$ et de p gly.

A l'aide du programme utilisé déjà par MARTIN pour ordinateur I. B. M. 1620, nous avons obtenu $\bar{n}$ et [gly] pour six des rapports examinés, en fournissant à la calculatrice comme données le volume de soude ajouté et la concentration en ions H^+ libres correspondante. (Tableaux II. 27 à II. 32).

TABLEAU II. 27.
Rapport 0,5-:2,5.

v. NaOH	pH	p gly	n	v NaOH	pH	p gly	n
0,40	1,943	10,125	0,015	1,64	3,610	7,87	0,81
0,45	1,980	10,06	0,025	1,65	3,645	7,84	0,84
0,50	2,017	10,00	0,03	1,66	3,680	7,80	0,865
0,55	2,057	8,93	0,04	1,67	3,720	7,76	0,895
0,60	2,098	9,86	0,045	1,68	3,758	7,72	0,925
0,65	2,142	9,785	0,05	1,69	3,800	7,68	0,955
0,70	2,187	9,71	0,06	1,70	3,840	7,635	0,99
0,75	2,234	9,635	0,065	1,71	3,885	7,595	1,025
0,80	2,283	9,555	0,075	1,72	3,930	7,55	1,06
0,85	2,334	9,475	0,085	1,73	3,980	7,50	1,095
0,90	2,385	9,39	0,095	1,74	4,030	7,44	1,13
0,95	2,439	9,31	0,12	1,75	4,085	7,395	1,17
1,00	2,492	9,23	0,13	1,76	4,143	7,335	1,21
1,05	2,551	9,145	0,145	1,77	4,205	7,285	1,255
1,10	2,610	9,06	0,16	1,78	4,260	7,225	1,295
1,15	2,670	8,98	0,195	1,79	4,318	7,17	1,34
1,20	2,730	8,895	0,225	1,80	4,380	7,11	1,385
1,25	2,800	8,805	0,255	1,81	4,442	7,04	1,43
1,30	2,870	8,705	0,28	1,82	4,515	6,97	1,475
1,35	2,950	8,62	0,335	1,83	4,587	6,90	1,525
1,40	3,033	8,52	0,385	1,84	4,665	6,82	1,575
1,45	3,126	8,415	0,44	1,85	4,755	6,73	1,62
1,50	3,229	8,30	0,51	1,86	4,845	6,645	1,67
1,52	3,275	8,10	0,655	1,87	4,940	6,53	1,72
1,55	3,345	8,04	0,695	1,88	5,060	6,40	1,77
1,58	3,422	8,005	0,715	1,89	5,200	6,21	1,82
1,61	3,508	7,975	0,74	1,90	5,400	5,915	1,87
1,62	3,542	7,94	0,76	1,93	6,040	5,615	1,98
1,63	3,576	7,91	0,785				

TABLEAU II. 28.

Rapport 0,75 : 2,5.

v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$
0,75	2,215	9,67	0,085	1,86	4,113	7,49	1,135
1,00	2,460	9,29	0,15	1,88	4,210	7,40	1,19
1,25	2,758	8,87	0,235	1,90	4,305	7,32	1,25
1,50	3,123	8,44	0,45	1,92	4,400	7,235	1,315
1,55	3,213	8,345	0,51	1,94	4,500	7,145	1,375
1,60	3,318	8,235	0,575	1,96	4,600	7,06	1,445
1,62	3,362	8,19	0,605	1,98	4,715	6,965	1,51
1,64	3,410	8,14	0,635	2,00	4,845	6,855	1,575
1,66	3,459	8,095	0,67	2,01	4,905	6,79	1,61
1,68	3,508	8,045	0,705	2,02	4,973	6,735	1,645
1,70	3,570	7,985	0,74	2,03	5,050	6,665	1,68
1,72	3,628	7,93	0,78	2,04	5,125	6,605	1,715
1,74	3,690	7,87	0,825	2,05	5,200	6,535	1,75
1,76	3,752	7,815	0,87	2,06	5,300	6,445	1,785
1,78	3,820	7,75	0,915	2,07	5,400	6,345	1,82
1,80	3,893	7,685	0,965	2,08	5,500	6,255	1,855
1,82	3,970	7,61	1,02	2,09	5,625	6,135	1,89
1,84	4,040	7,55	1,075	2,10	2,775	5,99	1,925

TABLEAU II. 29.

Rapport 1,25 : 2,5

v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$
0,00	1,688	10,59	0,02	1,50	2,988	8,63	0,36
0,10	1,732	10,51	0,03	1,60	3,132	8,48	0,44
0,20	1,788	10,41	0,04	1,70	3,298	8,31	0,54
0,30	1,850	10,30	0,045	1,75	3,388	8,23	0,60
0,40	1,915	10,19	0,055	1,80	3,486	8,14	0,665
0,50	1,987	10,06	0,06	1,85	3,597	8,045	0,735
0,60	2,064	9,93	0,065	1,90	3,717	7,945	0,81
0,70	2,148	9,78	0,07	1,95	3,850	7,835	0,89
0,80	2,237	9,64	0,09	2,00	3,990	7,715	0,98
0,90	2,330	9,495	0,105	2,05	4,135	7,62	1,075
1,00	2,425	9,35	0,13	2,10	4,295	7,50	1,17
1,10	2,525	9,21	0,16	2,15	4,480	7,375	1,27
1,20	2,630	9,06	0,195	2,20	4,660	7,26	1,37
1,30	2,743	8,92	0,235	2,25	4,850	7,145	1,475
1,40	2,861	8,775	0,29	2,30	5,055	7,03	1,58

TABLEAU II. 30.

Rapport 1,875 : 2,5.

v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$
0,00	1,680	10,60	0,02	1,30	2,685	9,01	0,195
0,10	1,737	10,52	0,03	1,40	2,790	8,88	0,235
0,20	1,790	10,425	0,04	1,50	2,898	8,765	0,285
0,30	1,847	10,315	0,04	1,60	3,017	8,65	0,34
0,40	1,908	10,205	0,045	1,70	3,148	8,52	0,41
0,50	1,973	10,085	0,05	1,80	3,303	8,37	0,485
0,60	2,048	9,96	0,06	1,90	3,470	8,23	0,575
0,70	2,133	9,82	0,065	2,00	3,665	8,085	0,68
0,80	2,218	9,695	0,075	2,10	3,887	7,94	0,795
0,90	2,305	9,545	0,09	2,15	4,000	7,875	0,86
1,00	2,394	9,41	0,11	2,20	4,135	7,795	0,925
1,10	2,486	9,275	0,135	2,30	4,440	7,665	1,06
1,20	2,580	9,145	0,16	2,40	4,750	7,655	1,195

TABLEAU II. 31.

Rapport 2,5 : 2,5.

v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$
0,10	1,728	10,525	0,005	1,30	2,637	9,16	0,155
0,20	1,783	10,485	0,005	1,40	2,734	9,05	0,19
0,30	1,842	10,385	0,01	1,50	2,836	8,935	0,23
0,40	1,902	10,285	0,015	1,60	2,945	8,825	0,275
0,50	1,968	10,175	0,02	1,70	3,059	8,715	0,325
0,60	2,043	10,05	0,025	1,80	3,188	8,605	0,385
0,70	2,122	9,92	0,03	1,90	3,326	8,485	0,45
0,80	2,204	9,79	0,04	2,00	3,480	8,375	0,525
0,90	2,286	9,665	0,05	2,10	3,657	8,265	0,61
1,00	2,370	9,535	0,065	2,20	3,977	8,16	0,70
1,10	2,458	9,41	0,085	2,30	4,130	8,055	0,795
1,20	2,546	9,285	0,125	2,40	4,430	7,97	0,90

TABLEAU II. 32.

Rapport 3,125 : 2,5.

v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p gly	$\bar{n}$
0,20	1,768	10,45	0,03	1,70	2,982	8,745	0,285
0,40	1,883	10,25	0,04	1,80	3,096	8,64	0,325
0,60	2,022	10,015	0,05	1,90	3,218	8,535	0,375
0,80	2,175	9,765	0,065	2,00	3,358	8,44	0,435
1,00	2,338	9,515	0,09	2,10	3,520	8,355	0,495
1,10	2,422	9,385	0,105	2,15	3,610	8,305	0,53
1,20	2,508	9,27	0,125	2,20	3,710	8,25	0,565
1,30	2,597	9,155	0,15	2,25	3,820	8,225	0,605
1,40	2,686	9,045	0,175	2,30	3,935	8,195	0,64
1,50	2,778	8,945	0,21	2,35	4,060	8,19	0,68
1,60	2,874	8,85	0,245	2,40	4,198	8,225	0,72

Les valeurs de $\bar{n}$ et p gly se disposent sur une courbe unique :
 $\bar{n} = f (p \text{ gly })$ (Figure II. 11).

On peut remarquer sur cette courbe de formation que, pour des p gly décroissants, la courbe correspondant à une certain rapport $[Cu]_t : [gly]_t$ s'écarte progressivement des courbes correspondant aux rapports inférieurs à partir d'un certain p gly . On peut logiquement attribuer cet écart au début de la formation des complexes amminés d'une part, et des chélates complexes d'autre part.

La méthode des approximations successives de BJERRUM conduit à une convergence très rapide des valeurs des constantes (Tableau II. 33).

TABLEAU II. 33.

	$K_{01} \cdot 10^{-8}$	$K_{02} \cdot 10^{-6}$
$1/[gly] \bar{n} = n - 1/2$	2,174	8,913
1 ^o tour	1,936	10,15
2 ^o tour	1,907	10,16
3 ^o tour	1,907	10,16

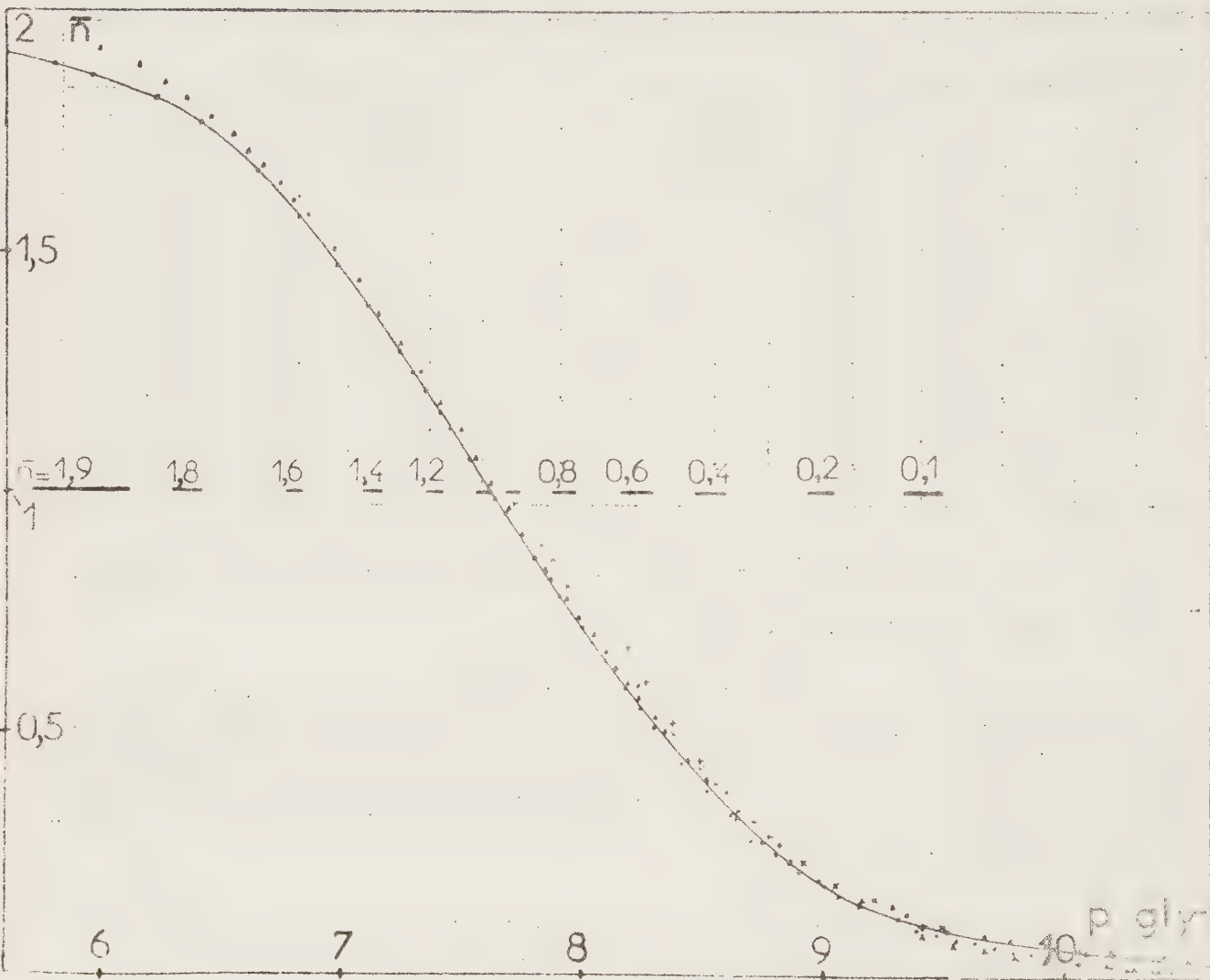


Figure II. 11.

Quant à la méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI, elle donne pour valeurs des variables normalisées : $-\log [gly^-]_0 = 7,65$ et $\log R = 0,65$.

Enfin, les différentes itérations effectuées par l'ordinateur pour la méthode des moindres carrés sont résumées dans le tableau II. 34.

TABLEAU II. 34.

	K_{01}	DéviatiOn quadratique sur K_{01}	K_{02}	DéviatiOn quadratique sur K_{02}
$1/[gly] \bar{n} = n-1/2$	$2,174.10^8$		$8,913.10^6$	
1 ^o itération	$1,919.10^8$	$4,146.10^6$	$9,550.10^6$	$1,654.10^5$
2 ^o itération	$1,927.10^8$	$3,555.10^6$	$9,609.10^6$	$1,760.10^5$
3 ^o itération	$1,927.10^8$	$3,571.10^6$	$9,609.10^6$	$1,770.10^5$
4 ^o itération	$1,927.10^8$	$3,571.10^6$	$9,609.10^6$	$1,772.10^5$

Nous avons reporté les valeurs des constantes obtenues à partir des trois méthodes dans le tableau II. 35, en y ajoutant les constantes trouvées par MARTIN et PÂRIS(59) en milieu $NaClO_4$ M à 25°C.

TABLEAU II. 35.

	$\log \beta_{01}$	$\log \beta_{02}$
Méthode de BJERRUM	8,280	15,286
Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI	8,30	15,30
Méthode des moindres carrés	8,285	15,268
$NaClO_4$ M (MARTIN et PÂRIS)(59)	8,30	15,20
Valeurs retenues	8,29	15,29

La concordance entre les trois méthodes est excellente. Par ailleurs, le changement de milieu : NH_4ClO_4 M au lieu de $NaClO_4$ M ne modifie pas β_{01} et n'influe que faiblement sur β_{02} .

II. 2. 2. 2. - Les chélates cuivriques de l'acide sulfosalicylique.

Si, dans le cas de la glycine, nous avons pu utiliser le faisceau de courbes de neutralisation tracé pour l'étude du système mixte par la surface potentiométrique, il n'en est plus de même avec l'acide sulfosalicylique. Les concentrations en cuivre et en acide sulfosalicylique dans l'étude par la surface potentiométrique sont très faibles vis-à-vis de celle de l'ammoniac, et même à des pH relativement bas, les courbes $\bar{n} = f(p \text{ ASS}^{3-})$ ne restent pas confondues lorsque $p \text{ ASS}^{3-}$ décroît.

Nous avons alors tracé les courbes de neutralisation de 100 ml de solutions molaires en perchlorate d'ammonium, $2,415 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en acide sulfosalicylique et avec quatre concentrations en perchlorate de cuivre : $1,415 \cdot 10^{-3}$; $2,83 \cdot 10^{-3}$; $4,24 \cdot 10^{-3}$ et $8,485 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Pour des raisons de commodité, nous avons fait transformer le programme de calcul de l'ordinateur, de façon à donner le volume v de base ajoutée et le pH correspondant, et à obtenir $\bar{n}$, $[L]$ et $p L$. Le calcul a été mené pour les quatre rapports (Tableaux II. 36 à II. 39).

La courbe de formation $\bar{n} = f(p \text{ ASS}^{3-})$ (Figure II. 12) a été exploitée à l'aide des trois méthodes utilisées pour les chélates cuivriques de la glycine.

La convergence, dans la méthode des approximations successives se fait assez rapidement comme le montre le tableau II. 40.

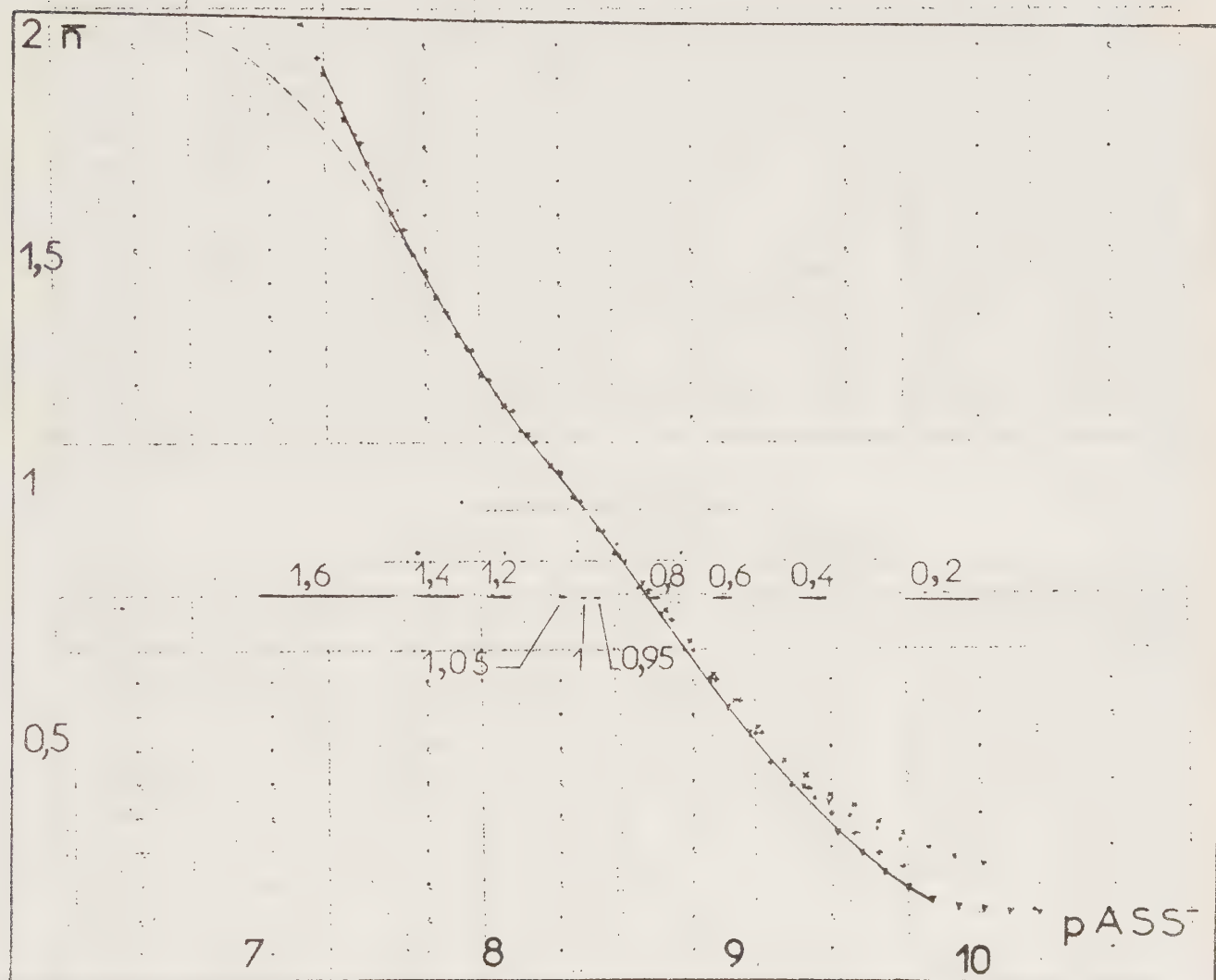


Figure II. 12.

Courbe de formation des chélates cuivriques de l'acide sulfo-5-salicylique.

TABLEAU II. 36.

Rapport 0,1415 : 2,415.

v NaCH	pH	p ASS	$\bar{n}$	"	v NaCH	pH	p ASS	$\bar{n}$
2,01	3,500	9,685	0,31	"	2,135	4,800	8,37	0,925
2,03	3,600	9,58	0,32	"	2,14	4,900	8,275	0,99
2,045	3,700	9,475	0,35	"	2,145	5,000	8,175	1,045
2,06	3,800	9,37	0,38	"	2,15	5,100	8,075	1,15
2,07	3,900	9,27	0,41	"	2,155	5,200	7,98	1,225
2,09	4,100	9,065	0,52	"	2,16	5,300	7,88	1,315
2,10	4,200	8,965	0,575	"	2,165	5,400	7,785	1,375
2,105	4,300	8,865	0,63	"	2,17	5,500	7,685	1,47
2,11	4,400	8,765	0,695	"	2,175	5,600	7,59	1,55
2,12	4,500	8,67	0,77	"	2,18	5,700	7,49	1,645
2,125	4,600	8,57	0,82	"	2,185	5,800	7,395	1,76
2,13	4,700	8,47	0,895	"	2,195	5,900	7,30	1,855

TABLEAU II. 37.

Rapport 0,283 : 2,415.

v NaCH	pH	p ASS	$\bar{n}$	"	v NaCH	pH	p ASS	$\bar{n}$
1,95	3,200	10,02	0,275	"	2,18	4,700	8,495	0,89
1,98	3,300	9,91	0,285	"	2,195	4,800	8,40	0,945
2,01	3,400	9,80	0,295	"	2,205	4,900	8,30	1,01
2,03	3,500	9,69	0,315	"	2,215	5,000	8,205	1,08
2,05	3,600	9,585	0,34	"	2,22	5,100	8,11	1,14
2,07	3,700	9,485	0,37	"	2,23	5,200	8,015	1,20
2,085	3,800	9,38	0,395	"	2,24	5,300	7,915	1,265
2,10	3,900	9,28	0,435	"	2,25	5,400	7,82	1,345
2,11	4,000	9,18	0,485	"	2,26	5,500	7,725	1,425
2,12	4,100	9,08	0,535	"	2,27	5,600	7,635	1,515
2,13	4,200	8,98	0,585	"	2,28	5,700	7,54	1,595
2,14	4,300	8,885	0,645	"	2,29	5,800	7,445	1,70
2,15	4,400	8,785	0,71	"	2,30	5,900	7,35	1,79
2,16	4,500	8,69	0,775	"	2,31	6,000	7,255	1,885
2,17	4,600	8,595	0,835	"	2,32	6,100	7,165	1,985

TABLEAU II. 38.

Rapport 0,425 : 2,415.

v NaOH	pH	p ASS	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p ASS	$\bar{n}$
1,92	3,100	10,135	0,205	2,225	4,600	8,615	0,815
1,955	3,200	10,00	0,215	2,235	4,700	8,52	0,875
1,99	3,300	9,91	0,235	2,25	4,800	8,425	0,94
2,025	3,400	9,805	0,285	2,26	4,900	8,33	1,005
2,04	3,500	9,695	0,245	2,27	5,000	8,24	1,06
2,06	3,600	9,59	0,27	2,285	5,100	8,145	1,125
2,08	3,700	9,49	0,31	2,295	5,200	8,05	1,19
2,10	3,800	9,39	0,355	2,31	5,300	7,955	1,25
2,12	3,900	9,29	0,405	2,32	5,400	7,86	1,315
2,14	4,000	9,19	0,465	2,335	5,500	7,77	1,39
2,155	4,100	9,095	0,52	2,35	5,600	7,68	1,48
2,17	4,200	9,00	0,585	2,365	5,700	7,59	1,565
2,185	4,300	8,90	0,635	2,38	5,800	7,50	1,645
2,195	4,400	8,805	0,69	2,40	5,900	7,41	1,74
2,21	4,500	8,71	0,755	2,415	6,000	7,32	1,825

TABLEAU II. 39.

Rapport 0,8485 : 2,415.

v NaOH	pH	p ASS	$\bar{n}$	v NaOH	pH	p ASS	$\bar{n}$
1,78	2,800	10,505	0,135	2,35	4,600	8,685	0,755
1,84	2,900	10,38	0,14	2,375	4,700	8,595	0,815
1,895	3,000	10,26	0,145	2,40	4,800	8,51	0,875
1,94	3,100	10,145	0,15	2,42	4,900	8,42	0,935
1,975	3,200	10,005	0,155	2,445	5,000	8,335	1,00
2,01	3,300	9,92	0,16	2,465	5,100	8,25	1,06
2,04	3,400	9,81	0,175	2,49	5,200	8,165	1,12
2,07	3,500	9,71	0,20	2,515	5,300	8,085	1,185
2,10	3,600	9,605	0,235	2,535	5,400	8,00	1,25
2,125	3,700	9,51	0,275	2,565	5,500	7,92	1,32
2,155	3,800	9,41	0,315	2,59	5,600	7,845	1,40
2,19	3,900	9,32	0,385	2,62	5,700	7,77	1,475
2,205	4,000	9,225	0,41	2,65	5,800	7,695	1,555
2,23	4,100	9,13	0,46	2,68	5,900	7,625	1,64
2,255	4,200	9,04	0,52	2,71	6,000	7,555	1,73
2,28	4,300	8,95	0,58	2,75	6,100	7,495	1,825
2,305	4,400	8,86	0,64	2,78	6,200	7,435	1,91
2,325	4,500	8,77	0,695				

TABEAU II. 40.

	$K_{01} \cdot 10^{-9}$	$K_{02} \cdot 10^{-7}$
1/ $[\text{ASS}] \bar{n} = n - 1/2$	1,139	4,425
1° tour	1,065	5,513
2° tour	1,044	4,988
3° tour	1,056	4,981
4° tour	1,056	4,981

Les itérations de la méthode des moindres carrés sont résumées dans le tableau II. 41.

TABEAU II. 41.

	K_{01}	Déviatiou quadratique sur K_{01}	K_{02}	Déviatiou quadratique sur K_{02}
1° itération	$1,046 \cdot 10^9$	$3,551 \cdot 10^7$	$4,607 \cdot 10^7$	$1,325 \cdot 10^6$
2° itération	$1,050 \cdot 10^9$	$3,076 \cdot 10^7$	$4,615 \cdot 10^7$	$1,375 \cdot 10^6$
3° itération	$1,050 \cdot 10^9$	$3,089 \cdot 10^7$	$4,614 \cdot 10^7$	$1,378 \cdot 10^6$
4° itération	$1,050 \cdot 10^9$	$3,090 \cdot 10^7$	$4,614 \cdot 10^7$	$1,378 \cdot 10^6$
5° itération	$1,050 \cdot 10^9$	$3,090 \cdot 10^7$	$4,614 \cdot 10^7$	$1,378 \cdot 10^6$

Enfin, la méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI donne pour valeurs des variables normalisées $-\log [\text{ASS}]_0 = 8,32$ et $\log R = 0,74$.

En résumé, les trois méthodes ont conduit aux résultats du tableau II. 42.

TABLEAU II. 42.

	$\log \beta_{01}$	$\log \beta_{02}$
Méthode de BJERRUM	9,023	16,721
Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI	9,07	16,66
Méthode des moindres carrés	9,021	16,685
NaClO_4 M 25°C (MARTIN et PÂRIS)(59)	8,91	15,86
Valeurs retenues	9,04	16,69

La concordance entre la méthode de BJERRUM et la méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI est moins bonne que dans le cas des chélates cuivriques de la glycine.

Par ailleurs, les valeurs de $\log \beta_{01}$ pour NaClO_4 M et NH_4ClO_4 M restent encore assez voisines, alors que les valeurs de $\log \beta_{02}$ sont nettement différentes.

Cependant, les calculs effectués pour le système mixte avec l'ammoniac à l'aide des deux valeurs de $\log \beta_{02}$: 15,86 et 16,69 conduisent à des valeurs très voisines pour la constante de stabilité de $\text{Cu ASS}(\text{NH}_3)_2$. L'incertitude introduite ici n'aura donc qu'une influence réduite pour la suite des déterminations.

CHAPITRE III.

LES SYSTEMES MIXTES.

La formation de complexes mixtes avec des métaux tétracoordinants a principalement été étudiée dans le cas de chélates mixtes du type MLL' où M est le métal tétracoordinant, L et L' des coordinats bidentés.

L'étude des composés du type ML_2L' où L est un coordinat monodenté et L' un coordinat bidenté n'a été jusqu'à présent qu'ébauchée. Les quelques travaux quantitatifs sur les composés à la fois chélates et complexes ordinaires, que nous appellerons chélates-complexes portent surtout sur des composés du type CuL'_2L dans lesquels le cuivre est pentacoordiné. Notre but est de tenter de mettre en évidence un chélate complexe qui ne soit plus un composé d'addition d'une molécule complexante sur un chélate déjà formé, mais qui satisfasse la tétracoordination du métal, deux de ses coordinences étant satisfaites par un cycle de chélation et les deux autres par deux molécules complexantes. On ne peut guère citer dans ce domaine que les travaux de WATTERS, MASON et AARON (99) et ceux de WATKINS et JONES (98). Les premiers ont déterminé les constantes de stabilité des espèces $CuP_2C_7NH_3$ et $CuP_2O_7(NH_3)_2$ et les seconds, celles de $Cu en(py)_2$. (en : éthylènediamine ; py : pyridine).

Il est d'autre part logique d'espérer obtenir un chélate complexe contenant l'ion cuivrique, l'ammoniac et la glycine, si l'on se réfère à KIDA(46); cet auteur admet comme possible la formation d'une espèce mixte lorsque les deux complexes simples tétracoordinés ont la même configuration spatiale. Or, il est généralement admis que les espèces $Cu(NH_3)_4^{++}$ (12)(61) et $Cu gly_2$ (37)(95)(76) possèdent la structure quadrangulaire plane.

La détermination des constantes de stabilité des chélates complexes implique la connaissance de la concentration en ions cuivriques, en ammoniac et en anions glycinate libres de la solution.

Nous avons trouvé les concentrations des coordinats par le calcul, après avoir déterminé le p_{Cu} par la surface potentiométrique, et nous avons ensuite appliqué la même méthode au système cuivre-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique.

III. 1. - Détermination de p_{Cu} par la surface potentiométrique.

III. 1.1. - Système cuivre-ammoniac-glycine.

Nous avons neutralisé par de la soude 2,66 M (Figure III. 1) 100 ml de solutions molaires en perchlorate d'ammonium, $4,155 \cdot 10^{-2}$ M en acide perchlorique et $2,5 \cdot 10^{-2}$ M en glycine ; les concentrations en perchlorate de cuivre des 11 solutions sont indiquées dans le tableau III. 1.

TABLEAU III. 1.
Composition des solutions.

Solution N°	1	2	3
$[Cu]_t$ mole / litre	0	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [gly]_t$	0 : 100 : 2,5	0,5 : 100 : 2,5	0,75 : 100 : 2,5
Solution N°	4	5	6
$[Cu]_t$ mole / litre	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,875 \cdot 10^{-2}$	$2,125 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [gly]_t$	1,25 : 100 : 2,5	1,875 : 100 : 2,5	2,125 : 100 : 2,5
Solution N°	7	8	9
$[Cu]_t$ mole / litre	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,875 \cdot 10^{-2}$	$3,125 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [gly]_t$	2,5 : 100 : 2,5	2,875 : 100 : 2,5	3,125 : 100 : 2,5
Solution N°	10	11	
$[Cu]_t$ mole / litre	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$	
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [gly]_t$	3,75 : 100 : 2,5	4,25 : 100 : 2,5	

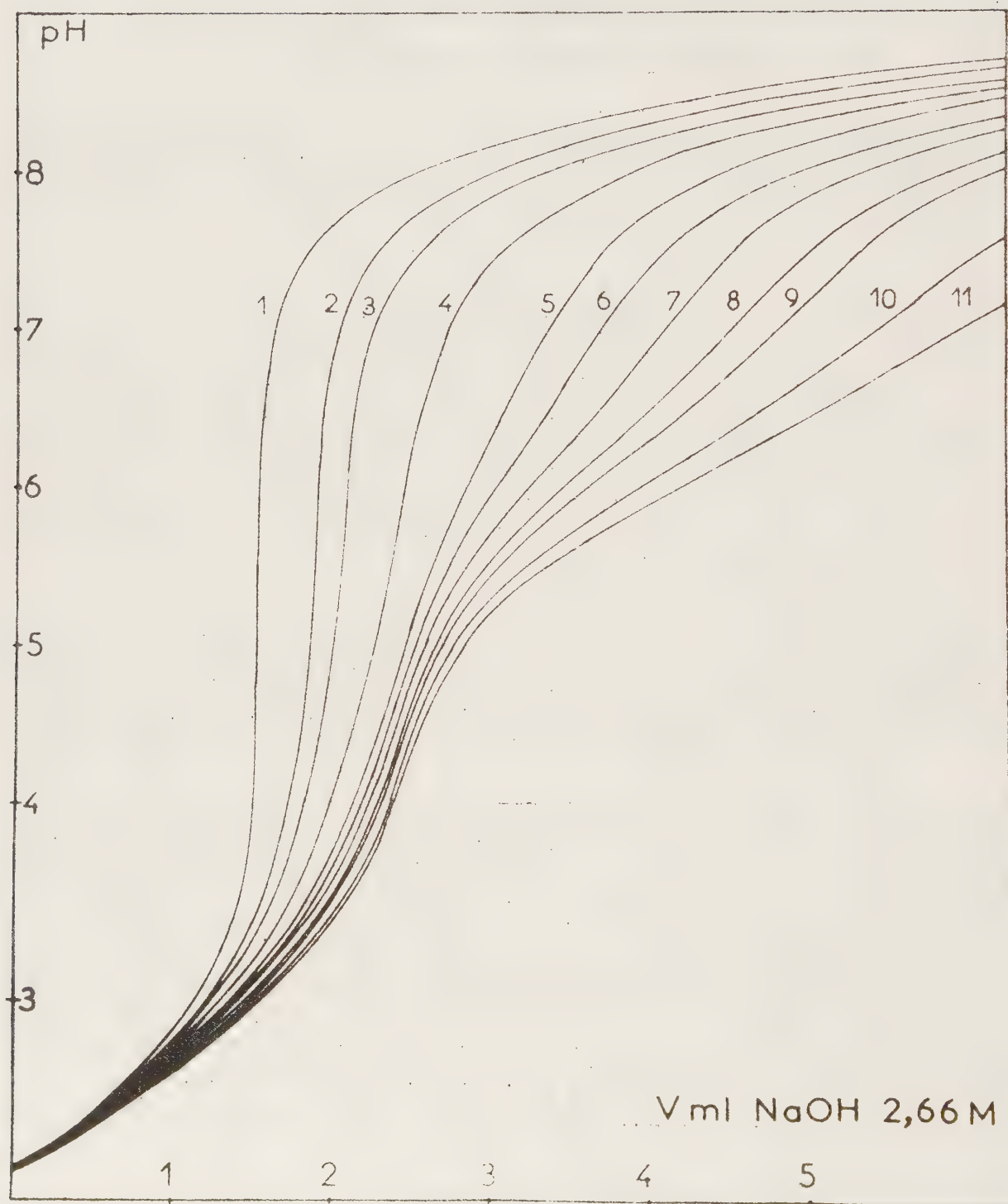


Figure III. 1.

La concentration en acide perchlorique ajouté initialement a été calculée pour obtenir un pH de départ de 1,70. On remarque sur la figure III. 1 que la courbe 1, correspondant à la solution sans cuivre, démarre bien au pH 1,70, mais, à mesure que la concentration initiale en cuivre augmente, le pH de départ s'abaisse : une partie des ions cuivriques est donc déjà complexée. A pH 1,70 en effet, la forme anionique de la glycine existe en quantité suffisante pour se combiner aux ions cuivriques. Par ailleurs, CURCHOD (28), IRVING et PETTIT (41) ont montré qu'il se forme avec l'alanine, les complexes $\text{Cu}(\text{HL})^{++}$ et $\text{Cu L}(\text{HL})^+$ (HL étant le zwitterion de l'acide-amino), pour lesquels ils ont donné des constantes de stabilité. Pour avoir une grandeur approchée de la concentration des espèces $\text{Cu}(\text{Hgly})^{++}$ et $\text{Cu gly}(\text{Hgly})^+$, nous avons admis que les constantes de stabilité de ces espèces étaient sensiblement les mêmes qu'avec l'alanine, ce qui peut se justifier par l'examen des constantes de Cu L^+ et Cu L_2 avec l'alanine et la glycine ; celles-ci sont très voisines (38). Nous avons ainsi trouvé qu'à pH 1,70 et avec une concentration totale en cuivre de $4,25 \cdot 10^{-2}$, 2 % environ du cuivre est complexé. Les deux seules espèces présentes en quantités appréciables sont Cu gly^+ et $\text{Cu}(\text{Hgly})^{++}$, représentant respectivement 0,4 et 1,6 % du cuivre total.

A pH 0,50, pratiquement toute la glycine est sous forme protonique. On peut donc négliger la quantité de cuivre complexé. Nous avons alors calculé la surface S_i correspondant à la zone de pH 0,50 - 1,70, qui, nous l'admettons, varie linéairement avec la concentration initiale en cuivre. Nous aurions évidemment pu ajouter au départ une quantité d'acide perchlorique telle que le pH initial soit de 0,50, mais les volumes de soude alors nécessaires auraient été trop importants pour qu'on puisse négliger la variation de dilution au cours de la neutralisation. C'est pourquoi nous avons opéré avec une quantité initiale plus faible d'acide perchlorique, et calculé la surface S_i . Nous avons :

$$p \text{ Cu}_i - p \text{ Cu}_o = - \delta S_i / \delta \text{ Cu} = 0,01 ; \text{ et } [\text{Cu}]_i = [\text{Cu}]_t .$$

Connaissant alors S_i , nous avons pu tracer le réseau de courbes $S = f(\text{Cu})$ (Figures III. 2, a, b, c) et finalement, en suivant un procédé analogue à celui employé dans le système simple cuivre-ammoniac, représenter $p \text{ Cu}$ en fonction du pH pour trois rapports $[\text{Cu}]_t : [\text{gly}]_t : 1,25 : 2,5 - 1,875 : 2,5$ et $2,5 : 2,5$ (Tableaux III.2, III.3 et III.4) (Figure III. 3).

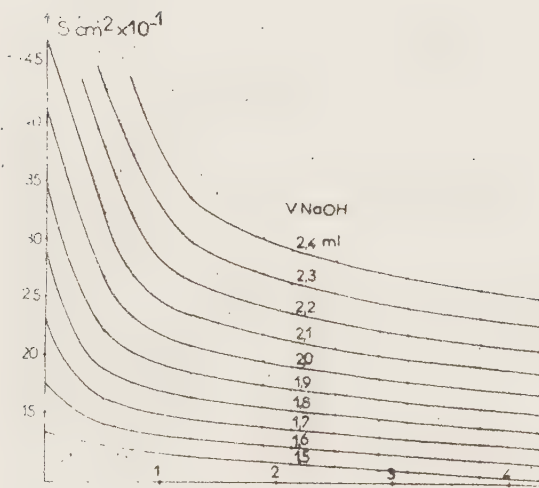


Figure III. 2a.

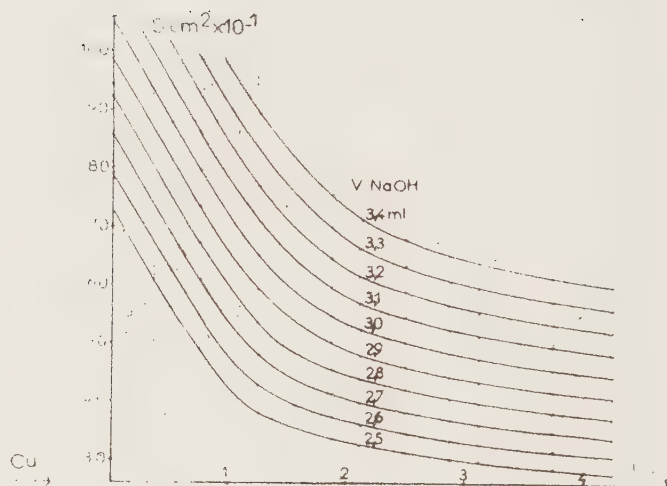


Figure III. 2b.

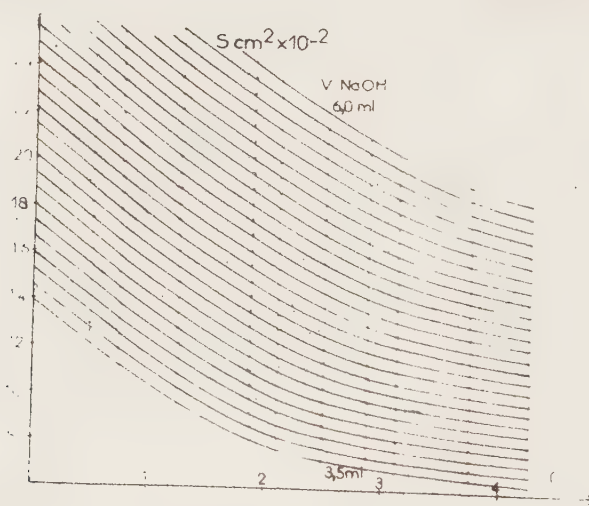


Figure III. 2c.

Surface potentiométrique.

Courbes $S = f(Cu)$
pour des volumes variant de 0,1 en 0,1 ml.

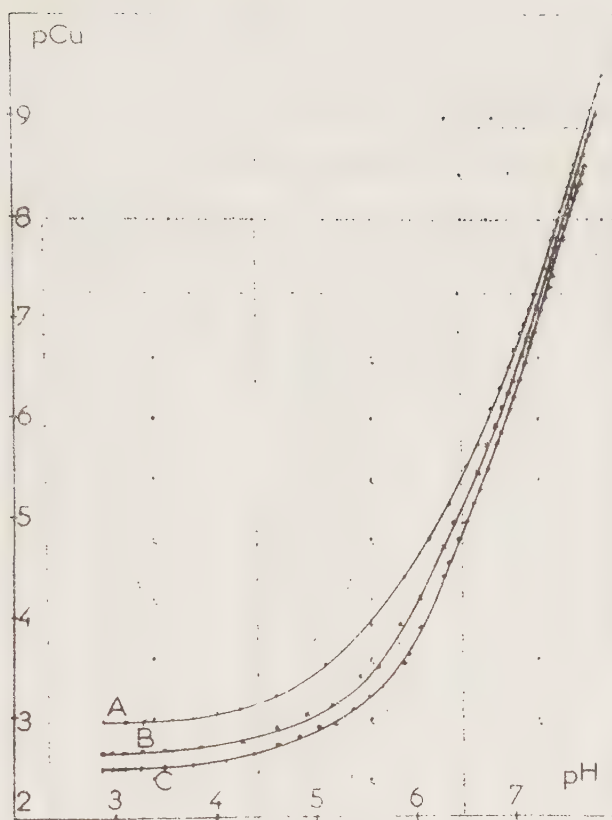


Figure III. 3.

Courbes $p\text{ Cu} = f(\text{pH})$

- A. Solution 4 - Rapport 1,25 : 2,5
- B. Solution 5 - Rapport 1,875 : 2,5
- C. Solution 7 - Rapport 2,5 : 2,5

TABLEAU III. 2.

Rapport 1,25 : 2,5. (Figure III. 3. - Courbe A)

v NaOH	pH	p Cu	v NaOH	pH	p Cu
1,5	2,988	2,12	3,0	7,400	8,45
1,6	3,133	2,17	3,1	7,512	8,77
1,7	3,300	2,24	3,2	7,607	9,05
1,8	3,486	2,32	3,3	7,684	9,31
1,9	3,717	2,46	3,4	7,752	9,54
2,0	3,990	2,63	3,5	7,811	9,72
2,1	4,295	2,86	3,7	7,913	9,88
2,2	4,660	3,29	3,8	7,960	10,04
2,3	5,057	3,91	3,9	8,000	10,18
2,4	5,530	4,44	4,0	8,039	10,24
2,5	6,085	5,62	4,3	8,140	10,60
2,6	6,550	6,34	4,4	8,170	10,66
2,8	7,106	7,67	4,5	8,198	10,75
2,9	7,265	7,99			

TABLEAU III. 3.

Rapport 1,875 : 2,5. (Figure III. 3, Courbe E)

v NaOH	pH	p Cu	v NaOH	pH	p Cu
1,5	2,890	1,91	3,3	6,848	6,24
1,6	3,016	1,94	3,4	7,020	6,38
1,7	3,148	1,98	3,5	7,180	6,85
1,8	3,302	2,04	3,6	7,335	7,36
1,9	3,470	2,13	3,8	7,558	7,68
2,0	3,665	2,22	3,9	7,646	8,24
2,1	3,887	2,35	4,0	7,720	8,45
2,2	4,135	2,52	4,1	7,788	8,67
2,3	4,440	2,67	4,2	7,849	8,94
2,4	4,750	2,92	4,4	7,953	9,15
2,5	5,080	3,08	4,8	8,115	9,54
2,6	5,375	3,35	5,0	8,167	9,74
2,7	5,625	3,66	5,2	8,236	10,00
2,8	5,850	4,09	5,6	8,338	10,24
2,9	6,068	4,27	5,8	8,380	10,41
3,0	6,267	4,83	5,9	8,400	10,48
3,1	6,463	5,31	6,0	8,420	10,55
3,2	6,660	5,92.			

TABLEAU III. 4.

Rapport 2,5 : 2,5. (Figure III. 3, Courbe C).

v NaOH	pH	p Cu	v NaOH	pH	p Cu
1,5	2,837	1,77	3,8	6,608	4,84
1,6	2,945	1,80	3,9	6,722	5,07
1,7	3,060	1,84	4,0	6,843	5,42
1,8	3,188	1,88	4,1	6,970	5,89
1,9	3,326	1,92	4,2	7,098	6,26
2,0	3,480	1,97	4,3	7,219	6,59
2,1	3,660	2,04	4,4	7,338	7,01
2,2	3,877	2,10	4,5	7,445	7,26
2,3	4,130	2,19	4,6	7,542	7,55
2,4	4,430	2,30	4,7	7,634	7,79
2,5	4,720	2,43	4,8	7,710	7,94
2,6	4,985	2,56	4,9	7,773	8,19
2,7	5,208	2,66	5,0	7,832	8,37
2,8	5,389	2,78	5,1	7,887	8,55
2,9	5,543	2,90	5,2	7,932	8,65
3,0	5,680	3,03	5,3	7,977	8,76
3,1	5,807	3,12	5,4	8,018	8,89
3,2	5,926	3,26	5,5	8,058	9,05
3,3	6,040	3,42	5,6	8,090	9,17
3,4	6,153	3,57	5,7	8,122	9,24
3,5	6,266	3,91	5,8	8,153	9,32
3,6	6,379	4,16	5,9	8,186	9,37
3,7	6,493	4,50	6,0	8,212	9,44

III. 1.2. - Système cuivre-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique.

La figure III. 4 représente les 11 courbes de neutralisation ayant servi à la détermination de p_{Cu} : nous avons neutralisé par de la soude 0,5 M 100 ml de solutions molaires en perchlorate d'ammonium, $5 \cdot 10^{-3}$ M en acide sulfosalicylique, les concentrations en perchlorate de cuivre étant reportées dans le tableau III. 5.

TABLEAU III. 5.

Composition des solutions.

Solution N°	1	2	3
$[Cu]_t$ mole / litre	0	$5,655 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [ASS]_t$	0 : 100 : 0,5	0,05655:100:0,5	0,113:100:0,5
Solution N°	4	5	6
$[Cu]_t$ mole / litre	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$3,395 \cdot 10^{-3}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [ASS]_t$	0,226:100:0,5	0,283:100:0,5	0,3395:100:2,5
Solution N°	7	8	9
$[Cu]_t$ mole / litre	$4,585 \cdot 10^{-3}$	$5,655 \cdot 10^{-3}$	$6,79 \cdot 10^{-3}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [ASS]_t$	0,4585:100:0,5	0,5655:100:0,5	0,679:100:0,5
Solution N°	10	11	
$[Cu]_t$ mole / litre	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$9,05 \cdot 10^{-3}$	
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [ASS]_t$	0,792:100:0,5	0,905:100:0,5	

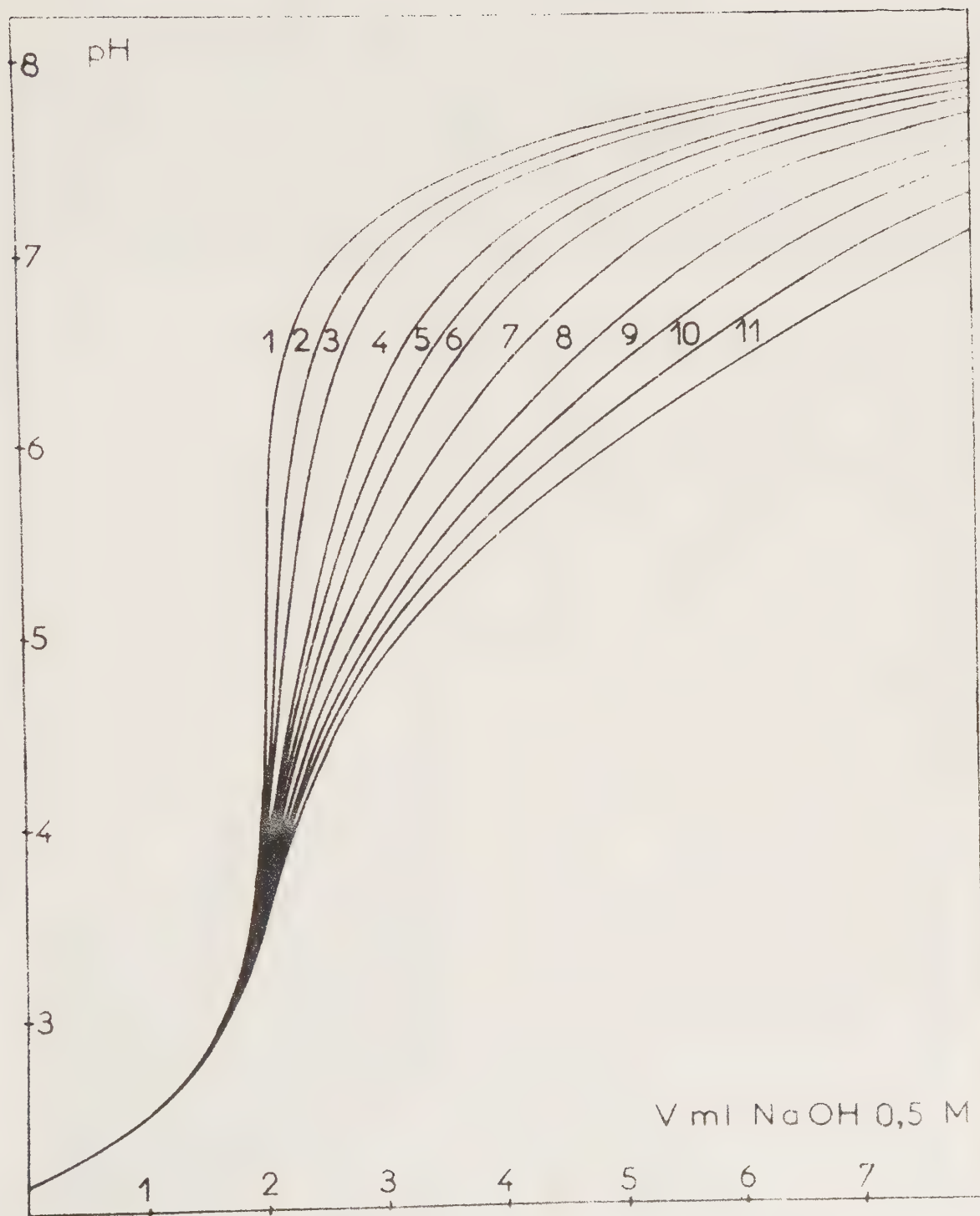


Figure III. 4.

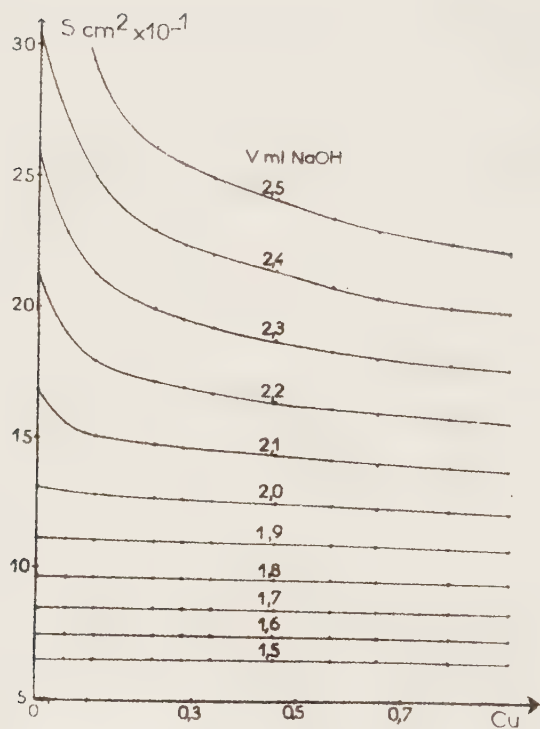


Figure III. 5 a.

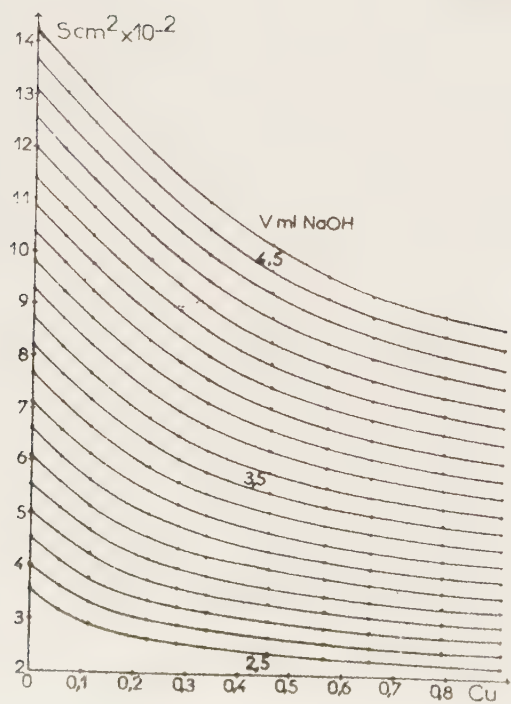


Figure III. 5 b.

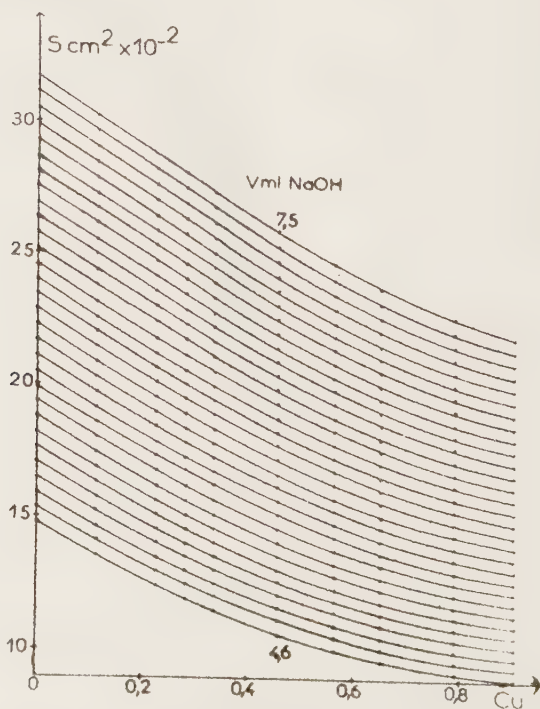


Figure III. 5 c.

La figure III. 4 montre que toutes les courbes démarrent au même pH de 2,15. L'acidité apportée par l'acide sulfo-5-salicylique est donc suffisante pour que tout le cuivre reste sous forme d'ions cuivriques non complexés au début de la neutralisation. Il n'est donc pas nécessaire ici d'ajouter de l'acide perchlorique dans les solutions. L'état initial du système étant parfaitement défini, le tracé du réseau de courbes $S = f(\text{Cu})$ (Figures III. 5 a, b, c) et la mesure des pentes nous ont permis de tracer $p\text{Cu} = f(\text{pH})$ (Figure III. 6) pour les solutions 3, 4 et 6. (Tableaux III. 6, III. 7 et III. 8).

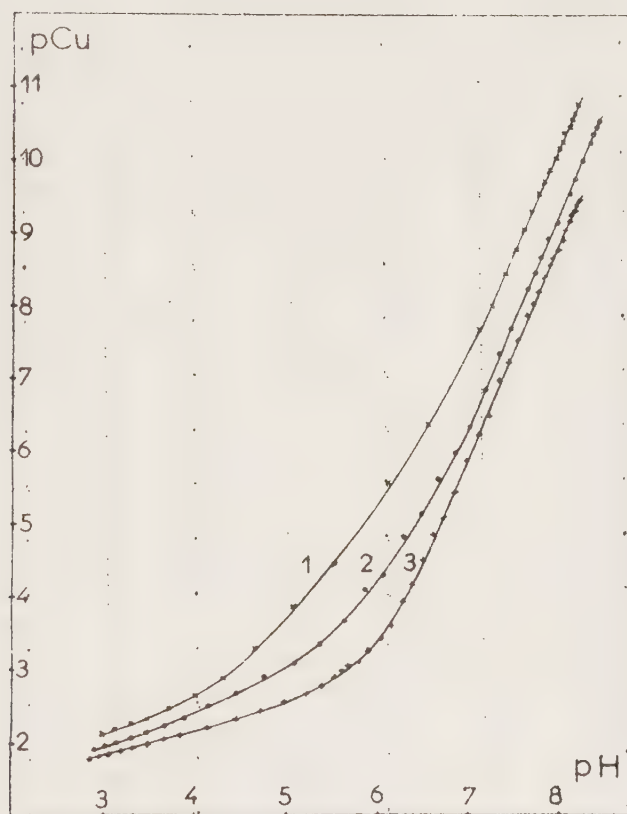


Figure III. 6.

Courbes $p\text{Cu} = f(\text{pH})$

- 1 - Solution 3 $[\text{Cu}]_t = 1,13 \cdot 10^{-3}$ mole/l.
- 2 - Solution 4 $[\text{Cu}]_t = 2,26 \cdot 10^{-3}$ mole/l.
- 3 - Solution 6 $[\text{Cu}]_t = 3,395 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

TABLEAU III. 6.

Solution 3. $[\text{Cu}]_t = 1.13.10^{-3}$ - (Figure III.6 ; Courbe 1).

v NaOH	pH	p Cu	v NaOH	pH	p Cu
1,5	2,860	2,96	3,8	7,279	7,50
1,6	2,970	2,96	3,9	7,313	7,54
1,7	3,100	2,96	4,0	7,348	7,66
1,8	3,283	2,97	4,1	7,380	7,78
1,9	3,553	2,98	4,2	7,408	7,87
2,0	3,990	3,03	4,3	7,435	7,96
2,1	4,583	3,21	4,4	7,460	8,00
2,2	5,095	3,47	4,5	7,484	8,06
2,3	5,535	3,90	4,6	7,509	8,18
2,4	5,875	4,35	4,7	7,531	8,22
2,5	6,143	4,76	4,8	7,552	8,29
2,6	6,346	5,07	4,9	7,572	8,35
2,7	6,505	5,49	5,1	7,610	8,44
2,8	6,634	5,75	5,3	7,646	8,58
2,9	6,746	6,08	5,5	7,680	8,67
3,0	6,841	6,29	5,7	7,708	8,74
3,1	6,920	6,50	5,9	7,736	8,82
3,2	6,986	6,67	6,1	7,765	8,95
3,3	7,048	6,85	6,3	7,792	9,03
3,4	7,103	6,96	6,5	7,815	9,10
3,5	7,152	7,10	6,7	7,838	9,20
3,6	7,199	7,27	7,0	7,870	9,30
3,7	7,239	7,36.			

TABLEAU III. 7.

Solution 4 ; $[Cu]_t = 2,26.10^{-3}$ - (Figure II. 6 ; Courbe 2).

v NaOH	pH	p Cu	v NaOH	pH	p Cu
1, 5	2, 858	2, 65	3, 8	6, 976	6, 36
1, 6	2, 968	2, 65	3, 9	7, 030	6, 50
1, 7	3, 093	2, 65	4, 0	7, 080	6, 60
1, 8	3, 260	2, 66	4, 1	7, 127	6, 75
1, 9	3, 508	2, 68	4, 2	7, 170	6, 86
2, 0	3, 850	2, 70	4, 3	7, 212	6, 99
2, 1	4, 260	2, 75	4, 4	7, 249	7, 12
2, 2	4, 603	2, 89	4, 5	7, 283	7, 25
2, 3	4, 903	3, 02	4, 6	7, 317	7, 32
2, 4	5, 165	3, 12	4, 7	7, 348	7, 40
2, 5	5, 410	3, 28	4, 8	7, 377	7, 50
2, 6	5, 623	3, 49	4, 9	7, 402	7, 60
2, 7	5, 818	3, 80	5, 1	7, 456	7, 80
2, 8	5, 988	4, 12	5, 3	7, 500	7, 98
2, 9	6, 140	4, 40	5, 5	7, 540	8, 08
3, 0	6, 282	4, 69	5, 7	7, 580	8, 22
3, 1	6, 410	4, 93	5, 9	7, 618	8, 36
3, 2	6, 522	5, 20	6, 1	7, 652	8, 44
3, 3	6, 620	5, 44	6, 3	7, 686	8, 59
3, 4	6, 709	5, 70	6, 5	7, 717	8, 69
3, 5	6, 787	5, 85	6, 7	7, 742	8, 77
3, 6	6, 855	6, 04	7, 0	7, 775	8, 87
3, 7	6, 918	6, 22			

TABLEAU III. 8.

Solution 6 ; $[\text{Cu}]_t = 3,395 \cdot 10^{-3}$ - (Figure III. 6, Courbe 3).

v NaOH	pH	p Cu	v NaOH	pH	p Cu
1,5	2,855	2,48	3,8	6,585	5,09
1,6	2,965	2,48	3,9	6,659	5,26
1,7	3,085	2,48	4,0	6,725	5,46
1,8	3,250	2,49	4,1	6,788	5,60
1,9	3,480	2,50	4,2	6,849	5,78
2,0	3,760	2,51	4,3	6,907	5,93
2,1	4,085	2,56	4,4	6,962	6,07
2,2	4,362	2,63	4,5	7,007	6,21
2,3	4,603	2,73	4,6	7,053	6,41
2,4	4,815	2,81	4,7	7,097	6,52
2,5	5,010	2,92	4,8	7,137	6,60
2,6	5,190	3,00	4,9	7,176	6,73
2,7	5,358	3,09	5,1	7,250	6,99
2,8	5,512	3,21	5,3	7,311	7,16
2,9	5,656	3,32	5,5	7,369	7,36
3,0	5,788	3,49	5,7	7,421	7,53
3,1	5,910	3,62	5,9	7,468	7,70
3,2	6,022	3,81	6,1	7,509	7,84
3,3	6,130	4,02	6,3	7,546	8,00
3,4	6,235	4,25	6,5	7,589	8,13
3,5	6,330	4,48	6,7	7,619	8,24
3,6	6,420	4,64	7,0	7,664	8,40
3,7	6,504	4,87			

III.2. - Calcul des concentrations en coordinats libres.

Nous avons admis que la concentration en ions ammonium libres de la solution était égale à la concentration totale :

$$\frac{[\text{NH}_4]_t}{100 + v} \quad (v : \text{volume de soude ajoutée})$$

tant que $[\text{L}]_t + [\text{HClO}_4]_t$ était supérieur à B . Ensuite, nous l'avons calculée d'après la relation :

$$[\text{NH}_4] = [\text{NH}_4]_t + [\text{L}]_t + [\text{HClO}_4]_t - B \quad (\text{III. 1})$$

D'où la concentration en ammoniac libre :

$$[\text{NH}_3] = \frac{K}{[\text{H}]} [\text{NH}_4] \quad (\text{III. 2})$$

En admettant par ailleurs que la tétracoordination du cuivre est conservée dans les chélates-complexes, il n'est possible d'obtenir que les espèces mixtes $\text{Cu NH}_3 \text{ L}$ et $\text{Cu (NH}_3)_2 \text{ L}$, à l'exclusion d'espèces des types $\text{Cu NH}_3 \text{ L}_2$, $\text{Cu (NH}_3)_3 \text{ L}$, $\text{Cu (NH}_3)_2 \text{ L}_2$ dont la formation nécessite des concentrations en ammoniac importantes, bien supérieures à celles que nous utilisons.

Avec cette hypothèse, les concentrations totales en cuivre et en glycine ou acide sulfosalicylique s'écrivent :

$$[\text{Cu}]_t = [\text{Cu}] + \sum_1^4 \beta_{n0} [\text{Cu}] [\text{NH}_3]^n + \sum_1^2 \beta_{0n} [\text{Cu}] [\text{L}]^n + \sum_1^2 \beta_{n1} [\text{Cu}] [\text{NH}_3]^n [\text{L}] \quad (\text{III. 3})$$

$$[\text{L}]_t = [\text{L}] \left(1 + \frac{[\text{H}]}{K_1^{\text{H}}} + \frac{[\text{H}]^2}{K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}}} \right) + \sum_1^2 n \beta_{0n} [\text{Cu}] [\text{L}]^n + \sum_1^2 \beta_{n1} [\text{Cu}] [\text{NH}_3]^n [\text{L}] \quad (\text{III. 4})$$

Retranchons membre à membre les relations (III. 3) et (III. 4)

$$[L]_t - [Cu]_t = [L] \left(1 + \frac{[H]}{K_1^H} + \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H} \right) + \beta_{02} [Cu] [L]^2 - \sum_1^4 \beta_{n0} [Cu] [NH_3]^n - [Cu] \quad (III. 5)$$

La concentration du coordinat bidenté libre est obtenue par la résolution d'une équation du second degré :

$$\alpha_1 [L]^2 + \alpha_2 [L] + \alpha_3 = 0 \quad (III. 6)$$

$$\text{Avec } \alpha_1 = \beta_{02} [Cu] \quad (III. 7); \quad \alpha_2 = 1 + \frac{[H]}{K_1^H} + \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H} \quad (III. 8)$$

$$\alpha_3 = - \left\{ [L]_t - [Cu]_t + [Cu] \left(1 + \sum_1^4 \beta_{n0} [NH_3]^n \right) \right\} \quad (III. 9)$$

dont la seule racine positive est :

$$[L] = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\alpha_2^2 - 4\alpha_1\alpha_3}}{2\alpha_1} \quad (III. 10)$$

Remarquons cependant que le calcul est valable seulement lorsque le chélate $Cu L_2$ se forme en quantité suffisante, c'est-à-dire pour les rapports

$$[Cu]_t : [L]_t \text{ inférieurs à } 1 : 1.$$

III. 3. - Détermination des constantes de stabilité des chélates-complexes.

III. 3.1. - Méthode.

Nous avons utilisé une méthode d'extrapolation graphique inspirée de celle de LEDEN, déjà mise à profit pour le système simple cuivre-ammoniac (Paragraphe II. 1.3.).

La concentration en cuivre $[Cu]_m$ sous forme de complexes mixtes s'écrit :

$$[Cu]_m = [Cu]_t - [Cu]_s = [Cu]_t - [Cu] \left(1 + \sum_1^4 \beta_{no} [NH_3]^n + \sum_1^2 \beta_{on} [L]^n \right) \quad (III. 11)$$

$[Cu]_s$ représentant la concentration en cuivre sous forme de complexes amminés ou de chélates simples.

Toutes les grandeurs apparaissant dans l'expression de $[Cu]_m$ sont connues.

Si nous écrivons maintenant $[Cu]_m$ sous la forme

$$[Cu]_m = \sum_1^2 \beta_{n1} [Cu] [NH_3]^n [L] \quad (III. 12)$$

nous pouvons former une fonction F telle que :

$$F = \frac{[Cu]_m}{[Cu] [NH_3] [L]} \quad (III. 13)$$

qui n'est autre que :

$$F = \beta_{11} + \beta_{21} [NH_3] \quad (III. 14)$$

Si l'hypothèse primitive de la conservation de la tétracoordination du cuivre se vérifie la courbe $F = f([NH_3])$ sera une droite dans le domaine de concentrations en ammoniac examinées, et sa pente donnera β_{21} tandis que son ordonnée à l'origine conduira à β_{11} .

III. 3.2. - Système cuivre-ammoniac-glycine.

Nous avons calculé la fonction F pour deux rapports $[Cu] : [gly]_t$ faibles, mais cependant pas trop éloignés du rapport 2,5 : 2,5 : 1,875 : 2,5 et 1,25 : 2,5 (Tableaux III. 9 et III. 10).

La courbe représentant F en fonction de $[NH_3]$ (Figure III. 7) est une droite, ce qui prouve l'existence, dans nos conditions expérimentales, des deux seuls chélates complexes :



conformément aux hypothèses de départ.

L'extrapolation graphique donne la valeur de β_{11} pour $[NH_3] = 0$ et la pente β_{21} :

$$\log \beta_{11} = 12,50$$

$$\log \beta_{21} = 14,85.$$

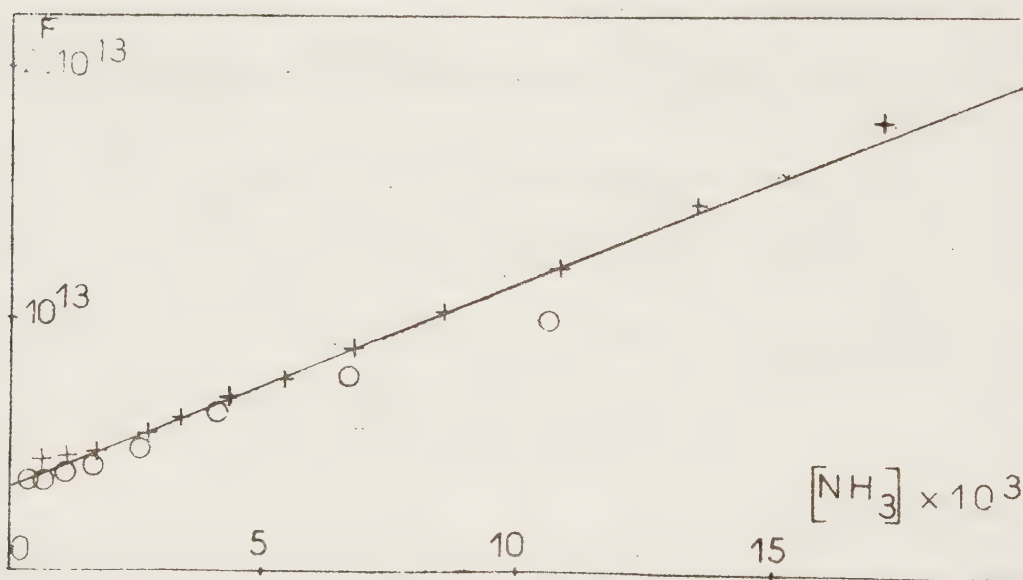


Figure III. 7.

o : Rapport 1,875 : 2,5

+ : Rapport 1,25 : 2,5

TABLEAU III. 9.

Rapport 1,875 : 2,5

v NaOH	pH	p Cu	p NH ₃	p gly	[NH ₃]	F
3,07	6,40	5,06	3,16	6,25	$6,92 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{12}$
3,17	6,60	5,48	2,96	6,05	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{12}$
3,27	6,80	5,94	2,76	5,82	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$3,71 \cdot 10^{12}$
3,39	7,00	6,44	2,57	5,57	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{12}$
3,51	7,20	7,02	2,37	5,30	$4,27 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{12}$
3,65	7,40	7,57	2,17	5,02	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{12}$

TABLEAU III. 10.

Rapport 1,25 : 2,5.

v NaOH	pH	p Cu	p NH ₃	p gly	[NH ₃]	F
2,56	6,40	6,12	3,15	5,67	$7,03 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{12}$
2,61	6,60	6,52	2,95	5,47	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{12}$
2,67	6,80	6,95	2,75	5,26	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$4,81 \cdot 10^{12}$
2,75	7,00	7,40	2,56	5,04	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$5,39 \cdot 10^{12}$
2,80	7,10	7,64	2,46	4,93	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$5,92 \cdot 10^{12}$
2,86	7,20	7,90	2,36	4,81	$4,38 \cdot 10^{-3}$	$7,00 \cdot 10^{12}$
2,93	7,30	8,14	2,26	4,69	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$7,61 \cdot 10^{12}$
3,00	7,40	8,40	2,16	4,57	$6,92 \cdot 10^{-3}$	$8,75 \cdot 10^{12}$
3,09	7,50	8,67	2,06	4,45	$8,70 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{13}$
3,19	7,60	8,94	1,96	4,33	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{13}$
3,32	7,70	9,23	1,86	4,20	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{13}$
3,48	7,80	9,52	1,77	4,08	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{13}$

III. 3.3. - Système cuivre-ammoniac-acide sulfosalicylique.

Nous avons déterminé F pour les solutions 6 et 4 :

$$([NH_4]_t = 1 ; [ASS]_t = 5 \cdot 10^{-3} ; [Cu]_t = 3,395 \cdot 10^{-3} \text{ et } 2,26 \cdot 10^{-3})$$

(Tableaux III. 11 et III. 12).

La courbe représentative de F en fonction de $[NH_3]$ (Figure III. 8) est de nouveau une droite, confirmant la seule existence de



et donnant pour valeur des constantes :

$$\beta_{11} = 12,00$$

$$\beta_{21} = 15,60$$

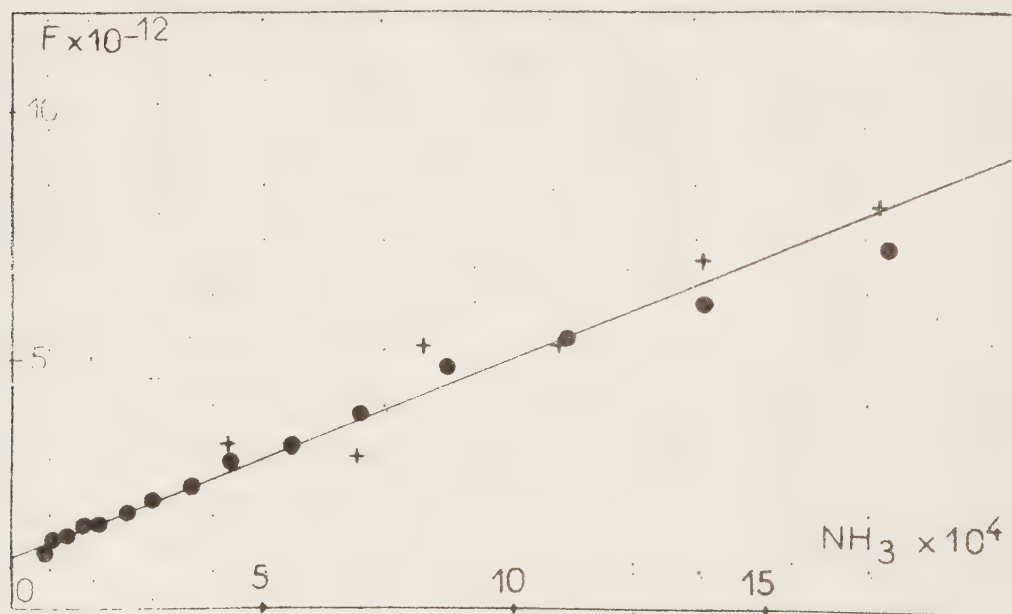


Figure III. 8.

● : Solution 6 . $[Cu]_t = 3,395 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

+ : Solution 4 . $[Cu]_t = 2,26 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

TABLEAU III. 11.

$$[\text{Cu}]_t = 3,395 \cdot 10^{-3}$$

v NaOH	pH	p Cu	p NH ₃	p ASS	[NH ₃]	F
3,37	6,20	4,17	3,36	7,89	$4,40 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{12}$
3,58	6,40	4,63	3,16	7,71	$6,96 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{12}$
3,69	6,50	4,87	3,06	7,64	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$5,43 \cdot 10^{12}$
3,82	6,60	5,12	2,96	7,51	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{12}$
3,96	6,70	5,38	2,86	7,41	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$7,11 \cdot 10^{12}$
4,12	6,80	5,64	2,76	7,31	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{12}$

TABLEAU III. 12.

$$[\text{Cu}]_t = 2,26 \cdot 10^{-3}$$

v NaOH	pH	p Cu	p NH ₃	p ASS	[NH ₃]	F
2,50	5,40	3,43	4,15	8,58	$7,05 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{12}$
2,54	5,50	3,53	4,05	8,49	$8,86 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{12}$
2,59	5,60	3,64	3,95	8,40	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{12}$
2,64	5,70	3,76	3,85	8,31	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{12}$
2,69	5,80	3,88	3,75	8,21	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{12}$
2,75	5,90	4,02	3,65	8,11	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{12}$
2,81	6,00	4,17	3,55	8,02	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$2,26 \cdot 10^{12}$
2,87	6,10	4,33	3,45	7,93	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{12}$
2,94	6,20	4,51	3,35	7,83	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{12}$
3,01	6,30	4,70	3,25	7,73	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{12}$
3,09	6,40	4,91	3,15	7,63	$7,01 \cdot 10^{-4}$	$3,96 \cdot 10^{12}$
3,18	6,50	5,15	3,05	7,53	$8,81 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{12}$
3,28	6,60	5,37	2,96	7,42	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{12}$
3,39	6,70	5,61	2,86	7,32	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$6,08 \cdot 10^{12}$
3,52	6,80	5,86	2,76	7,21	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$7,08 \cdot 10^{12}$

III. 4. - Répartition des espèces dans la solution.

L'intérêt de disposer des constantes de stabilité de tous les complexes susceptibles d'exister dans une solution donnée, c'est évidemment de pouvoir calculer les concentrations de toutes les espèces ioniques ou moléculaires présentes simultanément dans les conditions qu'on se fixera a priori. Comme MARTIN et PÂRIS (59) l'ont déjà montré, les courbes de répartition des espèces en fonction du pH constituent la représentation la plus spectaculaire permettant de suivre l'évolution de ces systèmes et de prévoir les conditions les plus favorables à l'isolement d'une espèce donnée.

Dans les présents systèmes, l'exploitation de nos données a été grandement facilitée par l'emploi d'un calculateur électronique qui résout rapidement les équations complexes auxquelles on aboutit.

La concentration en cuivre libre se déduit de la relation (III. 3) :

$$[\text{Cu}] = \frac{[\text{Cu}]_t}{1 + \sum_1^4 \beta_{n0} [\text{NH}_3]^n + \sum_1^2 \beta_{0n} [\text{L}]^n + \sum_1^2 \beta_{n1} [\text{NH}_3]^n [\text{L}]} \quad (\text{III. 15})$$

La concentration en ammonium se calcule d'après le relation (III. 2) en admettant que pour les pH compris entre 2 et 5, $[\text{NH}_4] = [\text{NH}_4]_t = 1$ et que pour les pH compris entre 5 et 9, $[\text{NH}_4]$ varie linéairement avec le pH de 1 à $1 - 2 [\text{Cu}]_t$, c'est-à-dire

$$[\text{NH}_4] = - \frac{1}{2} ([\text{Cu}]_t \cdot \text{pH} - 5 [\text{Cu}]_t + 2) \quad (\text{III. 16})$$

En portant alors la valeur de $[\text{Cu}]$ dans l'équation (III. 4) donnant $[\text{L}]$, on peut exprimer la concentration en coordinat bidenté libre par une équation du troisième degré dont les coefficients s'expriment en fonction des grandeurs connues $[\text{H}]$, K_1^{H} , K_2^{H} , $[\text{NH}_3]$, $[\text{Cu}]_t$, $[\text{L}]_t$, β_{10} , β_{20} , β_{30} , β_{40} , β_{01} , β_{02} , β_{11} et β_{21} :

$$\alpha_1 [\text{L}]^3 + \alpha_2 [\text{L}]^2 + \alpha_3 [\text{L}] + \alpha_4 = 0 \quad (\text{III. 17})$$

Avec :

$$\alpha_1 = \frac{1 + \frac{[H]}{K_1^H} + \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H}}{[Cu]_t} \beta_{02} \quad (III. 18)$$

$$\alpha_2 = \frac{1 + \frac{[H]}{K_1^H} + \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H}}{[Cu]_t} (\beta_{01} + \sum_1^2 \beta_{n1} [NH_3]^n) + (2 - \frac{[L]_t}{[Cu]_t}) \beta_{02} \quad (III. 19)$$

$$\alpha_3 = \frac{1 + \frac{[H]}{K_1^H} + \frac{[H]^2}{K_1^H \cdot K_2^H}}{[Cu]_t} (1 + \sum_1^4 \beta_{n0} [NH_3]^n) + (1 - \frac{[L]_t}{[Cu]_t}) (\beta_{01} + \sum_1^2 \beta_{n1} [NH_3]^n) \quad (III. 20)$$

$$\alpha_4 = - \frac{[L]_t}{[Cu]_t} (1 + \sum_1^4 \beta_{n0} [NH_3]^n) \quad (III. 21)$$

Cette équation a été résolue par la méthode classique de CARDAN sur ordinateur I. B. M. 1620. Parmi les trois racines réelles, une seule est positive : c'est la valeur de $[L]$ cherchée.

On utilise la valeur de $[L]$ ainsi déterminée pour calculer $[Cu]$ à l'aide de l'équation (III. 15).

Ainsi se trouvent réunies toutes les données nécessaires au calcul des concentrations des 9 espèces simples ou complexes sous lesquelles existe le cuivre dans la solution :

Cuivre libre : Cu^{++}

Complexes amminés : $Cu(NH_3)^{++}$, $Cu(NH_3)_2^{++}$, $Cu(NH_3)_3^{++}$,
 $Cu(NH_3)_4^{++}$

Chélates avec la glycine ou l'acide sulfosalicylique : CuL , CuL_2

Chélates complexes : $CuNH_3L$ et $Cu(NH_3)_2L$.

Nous avons pu, grâce à l'ordinateur calculer ces concentrations en fonction du pH pour différents rapports $[Cu]_t : [L]_t$ et suivre l'influence de ce rapport pour les diverses espèces et leurs proportions relatives.

III. 4. 1. - Système cuivre-ammoniac-glycine.

Le tableau III. 13 donne les 6 rapports $[Cu]_t : [gly]_t$ utilisés pour le calcul de la répartition des espèces, $[gly]_t$ étant toujours égale à $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $[NH_4]_t$ à 1.

TABLEAU III. 13.

Répartition des espèces dans le système cuivre-ammoniac-glycine.

Figure N°	III. 9	III. 10	III. 11
$[Cu]_t$ mole/litre	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [gly]_t$	0,625 : 100 : 2,5	1,25 : 100 : 2,5	2 : 100 : 2,5
Figure N°	III. 12	III. 13	III. 14
$[Cu]_t$ mole/litre	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [gly]_t$	2,5 : 100 : 2,5	3,75 : 100 : 2,5	5 : 100 : 2,5

Nous avons représenté sur les figures III. 9 à III. 14 le pourcentage du cuivre total existant sous forme d'une espèce donnée pour les divers rapports. C'est ainsi qu'on s'aperçoit de la prédominance des espèces $Cu NH_3 gly^+$ et $Cu (NH_3)_2 gly^+$ pour le rapport 2,5 : 100 : 2,5 et aux pH respectifs de 6,30 et 8,40. Les conditions de pH et de concentrations les plus favorables pour tenter d'isoler les chélates complexes à l'état solide sont donc bien déterminées.

III. 4. 2. - Système cuivre-ammoniac-acide sulfosalicylique.

Nous avons conservé la même concentration totale en acide sulfosalicylique : $2,5 \cdot 10^{-2}$, et en ions ammonium : 1, et calculé la répartition pour 7 rapports $[Cu]_t : [ASS]_t$, reportés dans le tableau III. 14.

TABLEAU III. 14.

Répartition des espèces dans le système:

Cuivre-ammoniac-acide sulfo - 5 - salicylique .

Figure N°	III. 15	III. 16	III. 17	III. 18
$[Cu]_t$ mole/litre	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [ASS]_t$	0,375:100:2,5	0,625:100:2,5	1,25:100:2,5	2:100:2,5
Figure N°	III. 19	III. 20	III. 21	
$[Cu]_t$ mole/litre	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	
Rapport $[Cu]_t : [NH_4]_t : [ASS]_t$	2,5:100:2,5	3,75:100:2,5	5 : 100 : 2,5	

Les figures III. 15 à III. 21 montrent que l'espèce mixte $Cu NH_3^+ ASS^-$ ne se forme jamais en quantité importante, à l'encontre de $Cu NH_3^+ gly^-$ mais que, pour le rapport 2,5 : 100 : 2,5 et un pH de 7,60, l'espèce $Cu (NH_3)_2 ASS^-$ prédomine.

Système cuivre - ammoniac - glycine.

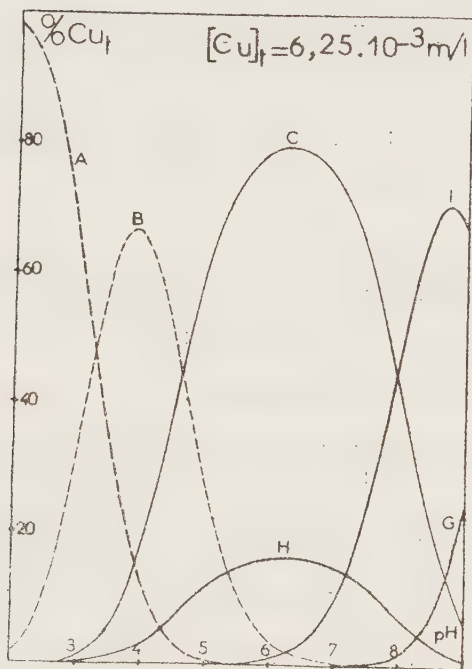


Figure III. 9.

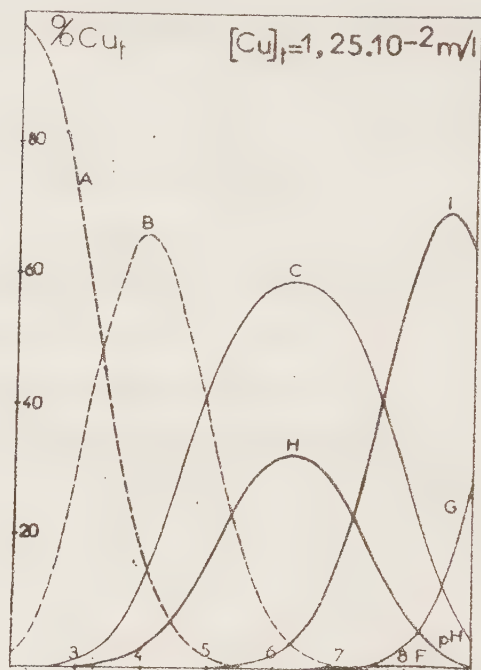


Figure III. 10.

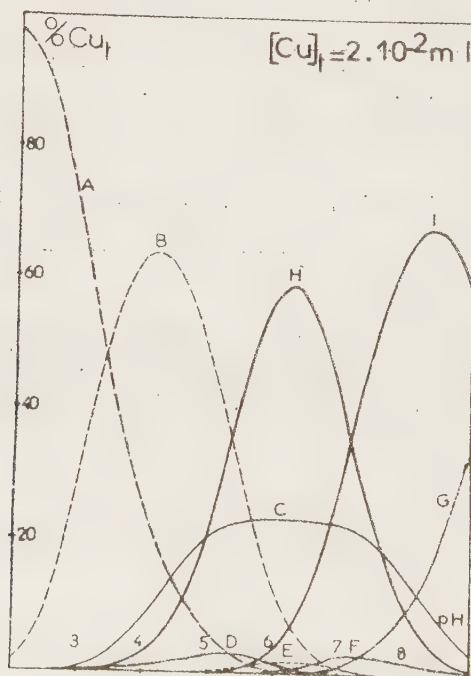


Figure III. 11.

Système cuivre - ammoniac - glycine.

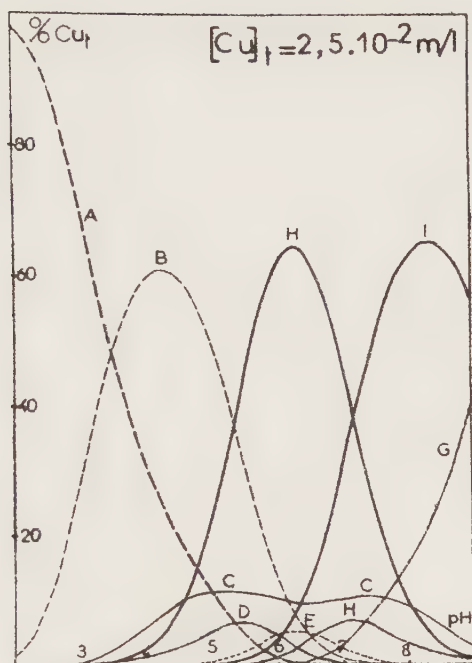


Figure III.12.

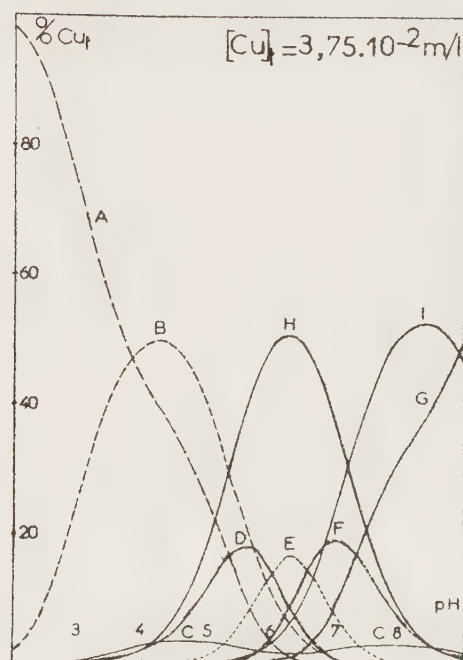


Figure III.13.

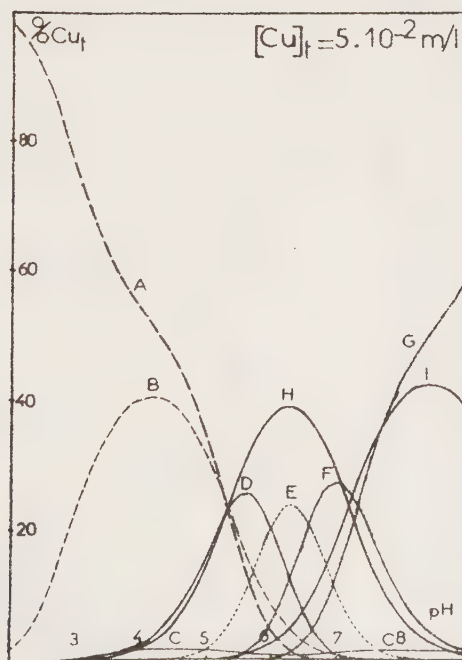


Figure III.14.

Système cuivre-ammoniac - acide sulfosalicylique .

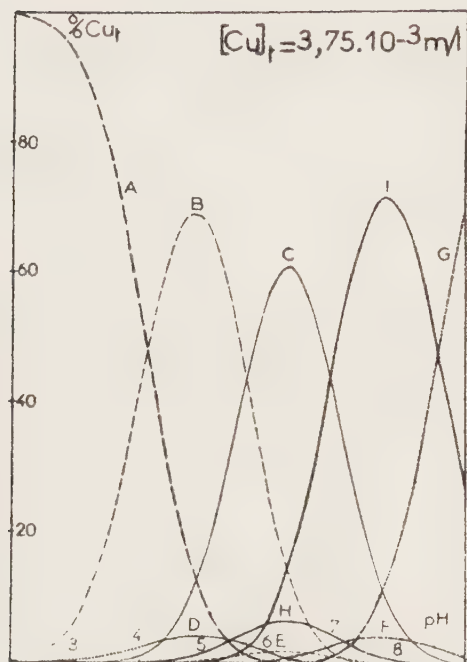


Figure III. 15.

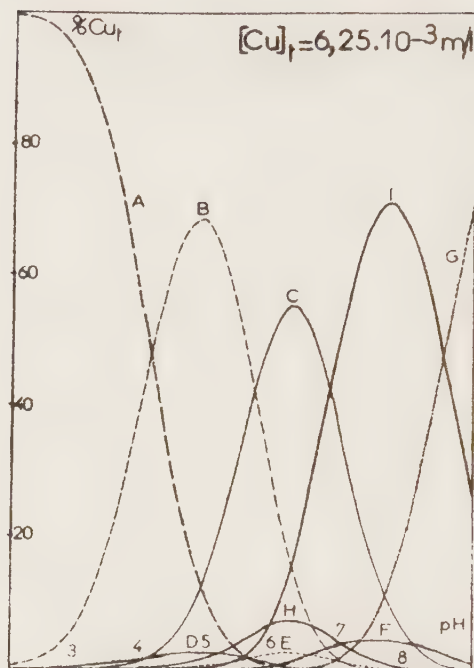


Figure III. 16.

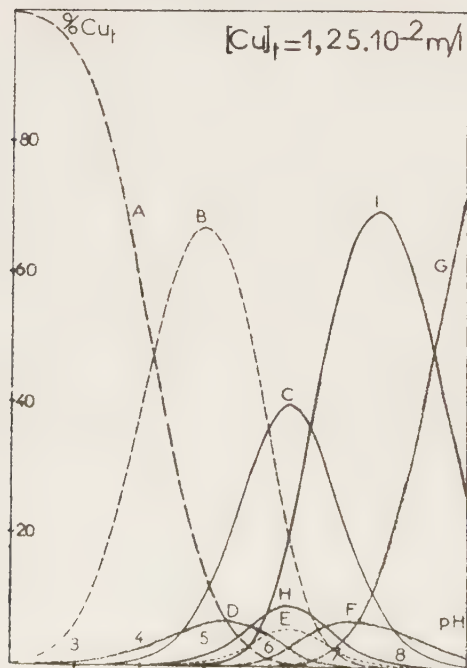


Figure III. 17.

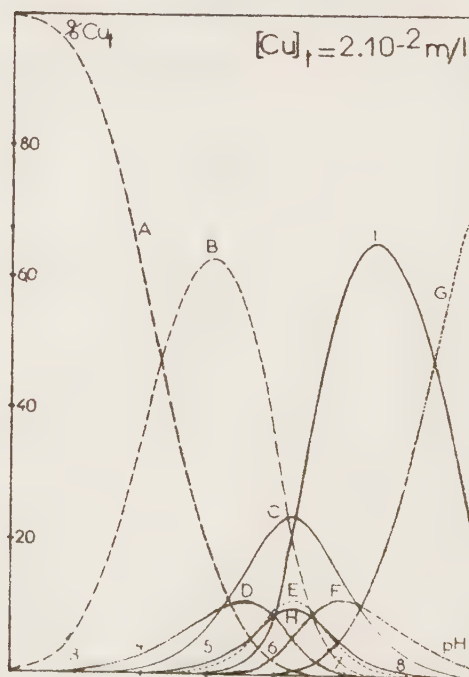


Figure III. 18.

Système cuivre-ammoniac - acide sulfosalicylique.

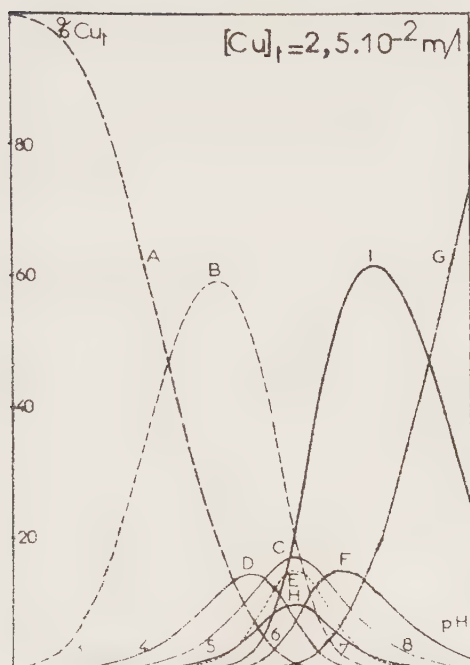


Figure III. 19.

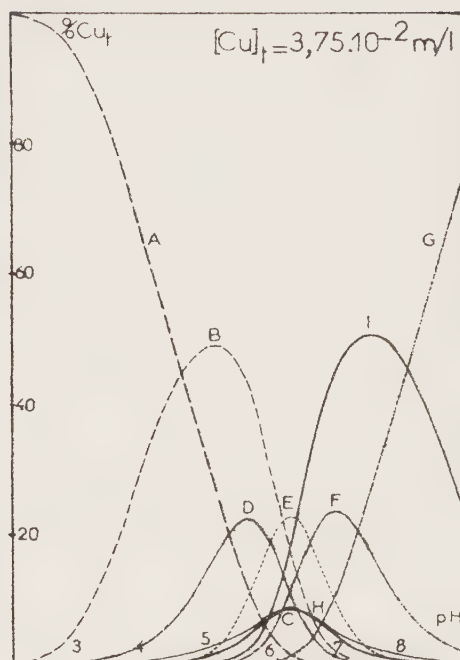


Figure III. 20.



Figure III. 21.

CHAPITRE IV.

ETUDE DES COMPOSES A
L'ETAT SOLIDE.

Ayant démontré, au cours des précédents chapitres, l'existence, en solution, des espèces mixtes CuNH_3L et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{L}$ pour chacun des deux systèmes étudiés il nous est apparu intéressant d'essayer d'isoler à l'état solide les sels complexes correspondants en nous plaçant dans les conditions de pH et de rapport de réactifs les plus favorables, c'est-à-dire celles pour lesquelles se forme en quantité prépondérante l'espèce mixte désirée. Ces conditions nous étaient évidemment indiquées par les courbes de répartition que nous avons calculées (Fig. III. 9 à III. 21).

En fait nous n'avons pu isoler que les sels mixtes comportant deux molécules d'ammoniac, les autres étant trop instables. Le présent chapitre est relatif à ces méthodes d'isolement ainsi qu'à l'analyse thermogravimétrique comparée des complexes simples et mixtes.

IV. 1. - Isolement des complexes à l'état solide.

IV. 1.1. - Les complexes simples.

IV. 1.1.1. - Sulfate de tétrammine-cuivre (II).

Nous avons obtenu ce sulfate complexe à l'état cristallisé en nous inspirant de la technique de SALVADORI (81) : nous avons ajouté de l'ammoniaque concentrée à 50 ml d'une solution 0,5 M de sulfate de cuivre ; par addition lente d'alcool se sont déposés de fins cristaux violets que nous avons ensuite séchés sur creuset filtrant par un courant d'ammoniac gazeux, débarrassé de son humidité par passage préalable sur de la potasse anhydre.

IV. 1.1.2. - Bis-glycinato-cuivre (II).

Nous avons utilisé le produit préparé par MARTIN selon les données de CUNNINGHAM, MACINTYRE et KIRK (24) : addition de glycine cristallisée à une solution chaude d'acétate de cuivre dans le rapport $\text{Cu/glycine} = 1/2$, refroidissement lent et évaporation ; les aiguilles bleues obtenues étant séchées sous courant d'air sec pendant 24 heures.

IV. 1.1.3. - Bis-sulfosalicylato cuprate d'ammonium.

A une solution 0,25 M d'acide sulfo-5-salicylique, neutralisée par un volume de soude double de la quantité équivalente, nous avons ajouté du sulfate de cuivre dans le rapport $\text{Cu/acide sulfosalicylique} = 1/2$. La solution verte ainsi obtenue a été concentrée par évaporation sous vide en présence de P_2O_5 et a laissé déposer un précipité vert que nous avons séché sous

courant d'air sec. Le thermogramme du produit turquoise ainsi obtenu nous a montré la présence d'une grande quantité d'eau, s'éliminant dès la température ambiante. En maintenant ces cristaux pendant 48 h. dans une étuve à 70°C, nous avons obtenu une poudre verte.

IV. 1.2. - Les espèces mixtes.

IV. 1.2.1. - Sulfate de glycinato-diammine cuivre (II).

Le pH et le rapport Cu/glycine les plus favorables, déterminés à l'aide des courbes de répartition sont respectivement 8,30 et 1 : 1. A 50 ml d'une solution de sulfate de cuivre 0,5 M, nous avons ajouté de la glycine cristallisée dans le rapport ci-dessus, puis de l'ammoniaque concentrée, jusqu'à obtention du pH désiré. L'addition d'alcool a provoqué la formation de deux couches liquides : la première bleu sombre et visqueuse, la seconde pratiquement incolore. Nous avons séparé la première couche et l'avons de nouveau traitée par l'alcool, ce qui nous a conduit à des cristaux bleu-violet. Nous les avons séchés sous courant d'ammoniac comme le sulfate de tétrammine cuivre (II).

IV. 1.2.2. - Sulfosalicylato-diammine cuprate d'ammonium.

A 50 ml d'une solution de sulfate de cuivre 0,5 M, nous avons ajouté de l'acide sulfosalicylique dans le rapport 1 : 1 et de l'ammoniaque concentrée jusqu'à pH 7,50, conditions les plus favorables d'après nos courbes de répartition. L'addition d'un grand excès d'alcool provoqua la formation de cristaux bleu-violacé, qui furent séchés sous courant d'ammoniac gazeux comme précédemment.

IV. 2. - Analyse thermogravimétrique.

L'examen radiocristallographique des produits isolés à l'état solide ne permet pas de faire une distinction entre les espèces mixtes et simples. En effet, les clichés Debye-Scherrer, effectués sur les deux produits obtenus au paragraphe IV. 1.2. sont pratiquement identiques à celui qu'on obtient pour le complexe simple tétramminé.

Nous avons fait alors appel à l'analyse thermogravimétrique pour tenter de mettre en évidence les individualités mixtes, en comparant leur décomposition thermique à celle du mélange équimoléculaire des deux espèces simples leur correspondant.

Nous avons opéré à la pression atmosphérique, à l'aide d'une thermobalance CHEVENARD à enregistrement photographique. Le programme de température était de 150 °/heure. Bien que dans tous les cas les complexes fussent complètement détruits à 400°C, nous avons poursuivi la montée de température jusqu'à 800-850°C, le résidu étant alors toujours de l'oxyde cuivrique CuO d'après la perte totale de poids enregistrée.

Sans chercher à identifier les différentes phases de la décomposition autrement que par les pertes de poids correspondantes, nous avons pu déterminer, ainsi les taux d'hydratation des cristaux et les températures intéressantes telles que celles de début ou de fin de décomposition.

Nous avons également comparé les comportements thermiques des espèces mixtes et des mélanges équimoléculaires des espèces simples correspondantes. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau IV - 1.

TABEAU IV - 1.

Espèces	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T _f (°C)
(1) [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ , H ₂ O	100	200	300	380
(2) Cu(gly) ₂ , H ₂ O	100	240	-	285
(3) (NH ₄) ₄ [Cu(ASS) ₂], x H ₂ O*	75	250	300	375
(4) [Cu(NH ₃) ₂ gly] ₂ SO ₄	100	210	-	395
(5) Mélange équimoléculaire (1)+(2)	100	250	-	285
(6) NH ₄ [Cu(NH ₃) ₂ ASS]	85	230	-	390
(7) Mélange équimoléculaire (1)+(3)	75	250	300	375

T₁ : température de début de décomposition

T₂ : température du début de la deuxième phase de décomposition

T₃ : température de début de la troisième phase de décomposition

T_f : température de fin de décomposition.

* : Bien que séché à l'étuve à 70°C, le bis-sulfosalicylato-cuprate d'ammonium contient probablement encore un peu d'eau d'humidité.

x est voisin de 1,5.

Nous avons représenté sur la figure IV - 1 les thermogrammes des trois espèces (1), (2) et (4) obtenues à l'état solide pour le système cuivre-ammoniac-glycine, ainsi que celui du mélange (5) des deux espèces simples (1) et (2). La figure IV-2 correspond aux thermogrammes des trois espèces (1), (3), (6), et du mélange (7) pour le système cuivre-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique.

Dans le cas du système comportant de la glycine, la différence d'allure de la pyrolyse entre le sulfate de glycinato-diammine-cuivre (II) et le mélange équimoléculaire des deux composés simples apparaît très nettement ; elle est par contre beaucoup moins nette dans le cas du système comportant l'acide sulfo-5-salicylique : les deux thermogrammes, tout en étant différenciés, présentent des allures analogues. S'il est donc possible de conclure que l'on a bien isolé à l'état solide le sulfate de glycinato-diammine cuivre (II), on ne peut être aussi affirmatif dans le cas du sulfosalicylato-diammine cuprate d'ammonium.

Les différences entre les courbes de thermolyse du composé mixte et du composé simple s'expliquent aisément en examinant séparément les courbes correspondant à chacun des simples.

Le thermogramme du sulfate de tétrammine cuivre (II) montre que sur les quatre molécules d'ammoniac liées dans le complexe, deux le sont nettement moins fortement que les deux suivantes et qu'à 200°C, il reste le composé $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$. A cette température de 200°C, les deux chélates simples $\text{Cu}(\text{gly})_2$ et $(\text{NH}_4)_4\text{Cu}(\text{ASS})_2$ sont encore intacts. Donc, dans le thermogramme de décomposition du mélange, la partie de la courbe située entre 200 et 400°C correspond sensiblement à la décomposition du chélate et à la disparition des deux dernières molécules d'ammoniac. Au contraire, dans le cas des composés mixtes, à 200°C, tout l'ammoniac a disparu et il reste alors l'espèce Cu L ; le thermogramme aura donc l'allure qu'aurait celui de l'espèce Cu L , et non plus celle de $\text{Cu L}_2 + \text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$.

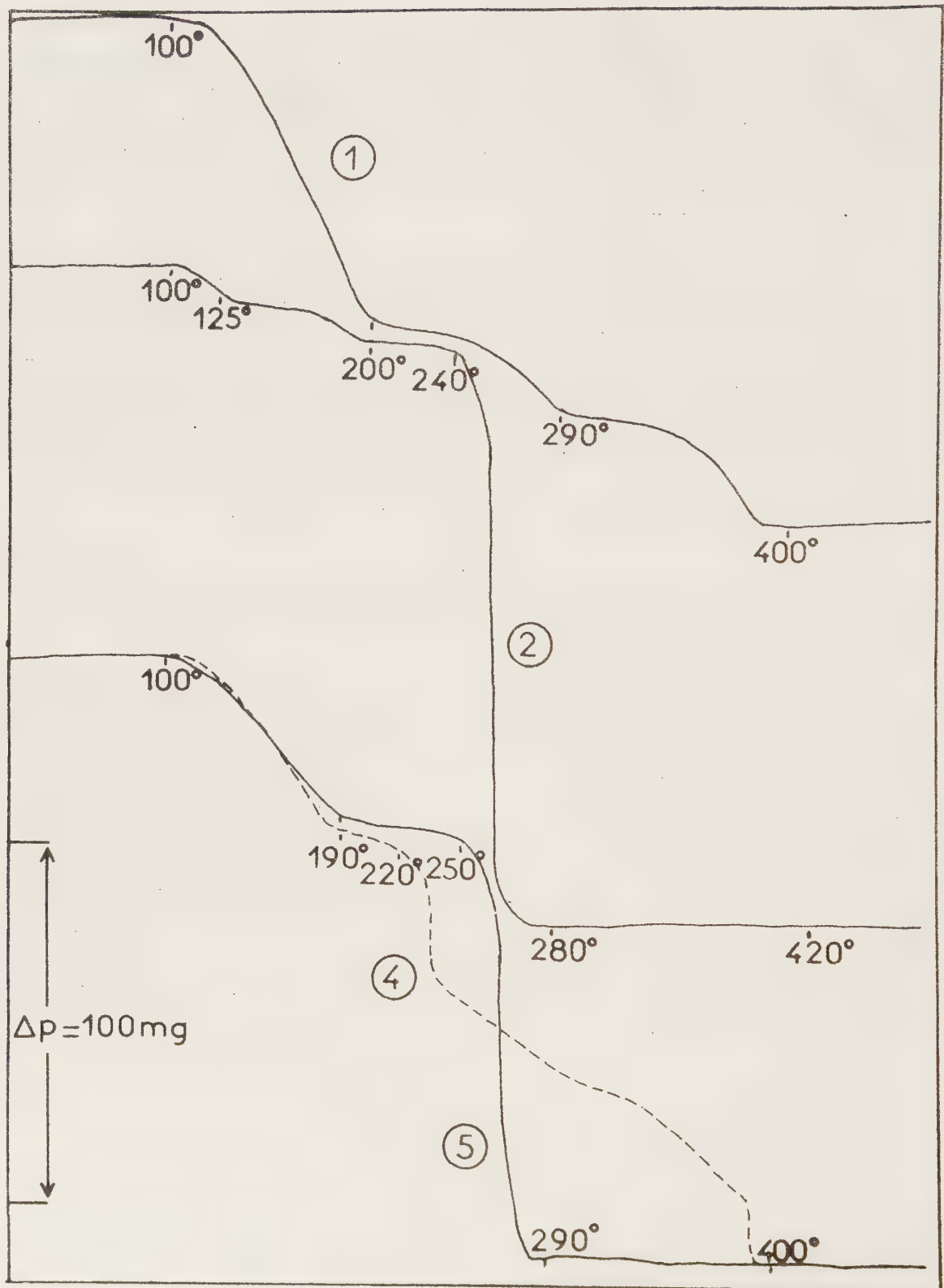


Figure IV. 1.

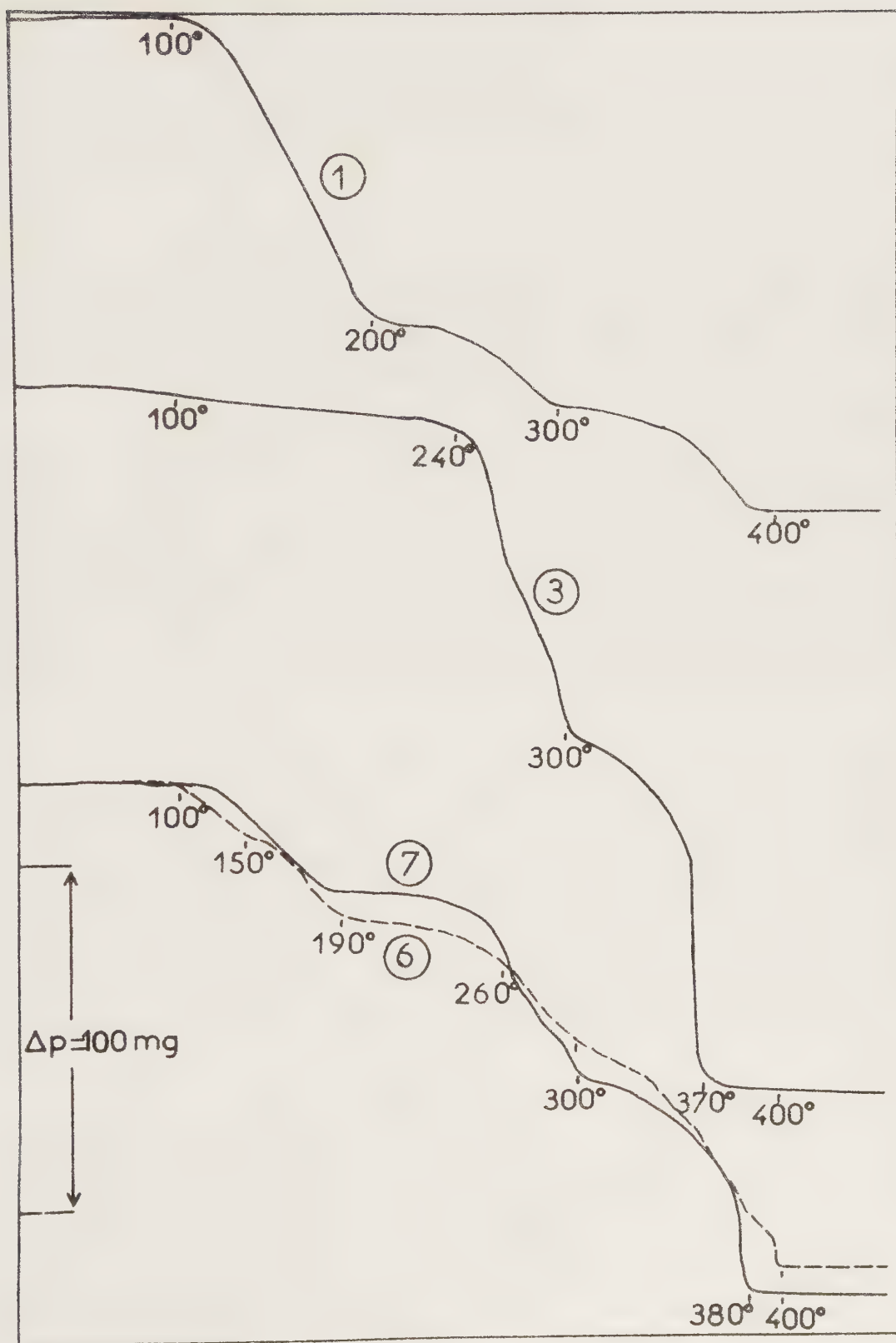


Figure IV. 2.

CONCLUSIONS.

Si l'étude quantitative des équilibres où interviennent des complexes en solution fait le plus souvent appel à des déterminations potentiométriques, celles-ci peuvent présenter des difficultés d'exploitation dans le cas où coexistent de très nombreuses espèces.

Lorsqu'il se forme en particulier des chélates mixtes, MARTIN et PÂRIS ont montré tout le parti qu'on pouvait tirer de l'application de la méthode de LEFEBVRE. Cette dernière qui utilise les propriétés de la surface potentiométrique pour déduire, des seules mesures de pH, toutes les concentrations ioniques nécessaires devient particulièrement intéressante lorsque les électrodes réversibles par rapport aux cations métalliques ne peuvent être employées. C'est précisément ce qui a lieu dans l'étude des complexes du cuivre en milieu ammoniacal où l'on ne peut plus se servir de l'électrode à amalgame pour déterminer la concentration en ions cuivriques libres.

Ainsi, pour le problème que nous avons à résoudre, c'est-à-dire la détermination de la stabilité de chélates complexes du cuivre, individualités comportant cet atome métallique lié à des coordinats mono et bidentés, nous n'avons guère de meilleure possibilité que d'appliquer la méthode de la surface potentiométrique. Les déterminations expérimentales qu'elle nécessite doivent être nombreuses et précises pour être exploitables ; les données qu'elle fournit sont alors justiciables des diverses méthodes de calcul aboutissant aux constantes de stabilité. Pour réduire cependant la durée de ces fastidieux calculs, l'emploi d'une calculatrice électronique s'impose le plus souvent.

Dans le premier chapitre de notre travail, nous avons donc rappelé le principe des méthodes de détermination des constantes de stabilité en insistant plus particulièrement sur l'utilisation de la surface potentiométrique. Nous l'avons d'abord appliquée aux systèmes simples, c'est-à-dire aux complexes amminés du cuivre et aux chélates cuivriques de la glycine et de l'acide sulfosalicylique. Les résultats obtenus font l'objet du deuxième chapitre. Bien que ces complexes et chélates simples du cuivre aient déjà fait l'objet d'études quantitatives antérieures, nous étions dans la nécessité

de reprendre ces déterminations dans nos conditions de température, de milieu et de force ionique. Lorsque, pour les complexes amminés du cuivre, nos déterminations se bornaient à vérifier les données antérieures elles présentaient alors l'intérêt de tester l'application de la méthode de LEFEBVRE et notre technique expérimentale.

Les résultats véritablement nouveaux apparaissent dans le troisième chapitre qui se rapporte aux systèmes mixtes. Grâce aux données déduites de la surface potentiométrique et au calcul des constantes suivant une méthode dérivée de celle de LEDEN, nous avons pu résoudre complètement le cas des deux systèmes mixtes : cuivre-ammoniac-glycine et cuivre-ammoniac-acide sulfosalicylique. Le tableau C.1 résume les valeurs des constantes obtenues pour les diverses espèces complexes.

TABLEAU C. 1.

Systèmes CuLL'	log β_{10}	log β_{20}	log β_{30}	log β_{40}	log β_{01}	log β_{02}	log β_{11}	log β_{12}
Cu-ammoniac- glycine	4,195	7,75	10,725	12,95	8,29	15,29	12,50	14,85
Cu-ammoniac- acide sulfo-5- salicylique	4,195	7,75	10,725	12,95	9,04	16,69	12,0	15,60

Disposant alors des constantes de stabilité pour toutes les espèces formées en solution, nous avons pu calculer les concentrations de chacune d'elles dans des conditions données et tracer ainsi les courbes de répartition de ces espèces en fonction du pH pour divers rapports cuivre : ammoniac : agent chélatant.

En dehors de l'intérêt que présentaient ces courbes pour apprécier d'un seul coup d'œil l'évolution des équilibres en solution, elles nous indiquaient les conditions de pH et de concentrations en réactif où se formait, de façon prépondérante, une espèce particulière. Nous avons ainsi des données précises pour tenter d'isoler des complexes mixtes et nous avons pu effectivement faire cristalliser les individualités $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{ gly}]_2 \text{SO}_4$ et

$\text{NH}_4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \text{ASS}]$ que nous avons comparées aux complexes simples $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu gly}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_4 [\text{Cu}(\text{ASS})_2] \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$.

L'étude de ces phases solides fait l'objet de notre quatrième et dernier chapitre.

Les conclusions apparemment les plus importantes qui se dégagent de notre étude quantitative de la formation des chélates-complexes sont relatives aux stabilités ioniques. Dans leurs publications récentes sur la chélation mixte, MARTIN et PÂRIS avaient nettement mis en évidence le renforcement de la stabilité résultant de la dissymétrie de la chélation ; leurs études, rappelons le, se rapportaient aux chélates du cuivre et du nickel avec des coordinats bidentés. Dans notre travail où le cuivre fixe à la fois des coordinats monodentés (NH_3) et des coordinats bidentés (glycine ou acide sulfosalicylique), nous pouvons faire ressortir une exaltation de la stabilité analogue lorsqu'on passe des espèces symétriques aux espèces dissymétriques.

Si on considère en effet la constante de stabilité du chélate complexe $\text{Cu L}_2 \text{L}'$ ($\text{L} = \text{NH}_3$; $\text{L}' =$ agent chélatant), on remarque qu'elle est intermédiaire entre celle du complexe CuL_4 et celle du chélate CuL'_2 , mais si l'on écrit la formation du chélate complexe, non plus à partir de l'ion cuivrique et des coordinats mais à partir des deux espèces simples



on peut définir une constante de formation de ce chélate complexe :

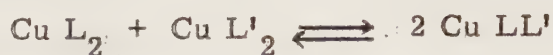
$$\chi_{21} = \frac{[\text{Cu L}_2 \text{L}']^2}{[\text{CuL}_4] [\text{CuL}'_2]}$$

dont le signe caractérisera la possibilité de passer des simples aux mixtes, et dont la valeur mesurera le renforcement de stabilité dû à la dissymétrie.

En exprimant alors la constante χ_{21} en fonction des constantes de stabilité β_{40} et β_{02} des espèces simples et β_{21} de l'espèce mixte, il vient :

$$\chi_{21} = \frac{\beta_{21}^2}{\beta_{40} \beta_{02}} \quad \text{c'est-à-dire} \quad \log \chi_{21} = 2 \log \beta_{21} - (\log \beta_{40} + \log \beta_{02}).$$

A titre de comparaison, nous définirons de même, dans le cas des chélates mixtes étudiés par MARTIN et PÂRIS la constante χ_{11} correspondant à l'équilibre :



où L et L' sont deux coordinats bidentés différents :

$$\log \chi_{11} = 2 \log \beta_{11} - (\log \beta_{20} + \log \beta_{02}) .$$

Dans le tableau C.2, nous avons rassemblé les diverses valeurs des constantes de stabilité des chélates simples et mixtes du Cu(II) d'après les données de MARTIN et PÂRIS (obtenues en milieu NaClO_4 M à 25°C) et celles des chélates complexes du cuivre obtenues par nous (en milieu NH_4ClO_4 M à 25°C). Dans la dernière colonne de ce tableau figurent les valeurs de $\log \chi$.

TABLEAU C. 2

Comparaison des stabilités des chélates-complexes et des chélates mixtes du cuivre (II).

Système Cu-L-L'	$\log \beta_{20}$	$\log \beta_{02}$	$\log \beta_{40}$	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{21}$	$\log \chi$	
Cu-glycine-acide glycolique	15,20	3,70	-	10,02	-	1,50	χ_{11}
Cu-glycine-acide sulfo-5-salicylique	15,20	15,86	-	16,04	-	1,02	
Cu-glycine-D. L α -alanine	15,20	15,16	-	15,60	-	0,84	
Cu-glycine-L(-) tyrosine	15,20	14,92	-	15,55	-	0,98	
Cu-D. L. α -alanine-L(-)tyrosine	15,16	14,92	-	15,84	-	1,60	
Cu-acide sulfo-salicylique. D. L α -alanine	15,86	15,16	-	16,28	-	1,54	χ_{21}
Cu-ammoniac-glycine	-	15,29	12,95	12,50	14,85	1,46	
Cu-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique	-	16,69	12,95	12,0	15,60	1,56	

Pour tous les systèmes étudiés, on voit que $\log \chi_{11}$ et $\log \chi_{21}$ sont toujours positifs et sensiblement du même ordre de grandeur, ce qui démontre que le chélate dissymétrique tendra à se former de préférence aux espèces simples. Cette constatation dans le cas des chélates complexes constitue donc une généralisation intéressante de la règle suivant laquelle la fixation de coordinats différents sur un ion métallique conduit à des complexes plus stables que lorsque tous les coordinats sont identiques.

BIBLIOGRAPHIE .

- (1) ALBERT (A.), Biochem. J. (1950) 41 , 531.
- (2) ANDEREGG (G.), Helv. Chim. Acta (1963) 46, 1011.
- (3) ANDEREGG (G.), Helv. Chim. Acta (1961) 44 , 1673.
- (4) ARMANET (J. P.), Thèse Lyon (1962).
- (5) BABKO (A. K.), Zhur. Obshchei Khim. (1948) 18, 1607.
- (6) BABKO (A. K.) Izvest. Sektora Platiny i Drug Blagorod Metal Akad. Nauk S. S. S. R. Inst. Obshchei i Neorg. Khim. N° 26 (1951), 163.
- (7) BATES (R. G.) J. Res. Nation. Bur. Stand. (1962) 66 A, 179.
- (8) BERTIN (F.), THOMAS (G.) et MERLIN (J. C.), C. R. Acad. Sci. (1965) 260 , 1670.
- (9) BJERRUM (J.) Kgl. Danske Videnskab. Selskab. mat. phys. Medd. (1931) XI, N° 5.
- (10) BJERRUM (J.) Kgl. Danske Videnskab. Selskab. mat. fys. Medd. (1934) XII, N° 15.
- (11) BJERRUM (J.) "Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions" P. Haase and Son , Copenhagen (1957).
- (12) BJERRUM (J.), BALLHAUSEN (C. S.) et JORGENSEN (C. K.) Acta Chim. Scand. (1954), 8 , 1275.
- (13) BJERRUM (N.), Thèse Copenhagen (1908).
- (14) BJERRUM (N.) Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Skrifter (1915), 12 (7).
- (15) BJERRUM (N.) Z. anorg. allg. Chem. (1921), 119, 179.
- (16) BORSOOK (H.) et THIMANN (K. V.), J. Biol. Chem. (1932), 98, 671.
- (17) BYE (I.), Ann. Chim. (1945), 20 , 403.
- (18) BYE (I.), Bull. Soc. Chim. (1952), 19, 1075.
- (19) BYE (I.), C. R. Acad. Sci. (1954), 238, 239.
- (20) BYE (I.) et SOUCHAY (P.), Bull. Soc. Chim. - (1953), 20, 391.
- (21) CADIOT-SMITH (M.), J. Chim. Phys. (1963), 60, 957.
- (22) CHAUVEAU (F.), Bull. Soc. Chim. (1960), 27, 810.
- (23) CHOPOORIAN (J. A.), CHOPPIN (G. R.), GRIFFITH (H. C.) et CHANDLER (R.) J. Inorg. Nucl. Chem. (1961), 21 , 25.
- (24) CUNNINGHAM (N.), MAC INTYRE (M.) et KIRK (R. L.) Mikrochemie (1937) 21 , 245.
- (25) CURCHOD (J.), C. R. Acad. Sci. (1952), 234, 431.
- (26) CURCHOD (J.), C. R. Acad. Sci. (1955), 241, 1124.
- (27) CURCHOD (J.), et QUINTIN (M.), C. R. Acad. Sci. (1952), 234, 324.

- (28) CURCHOD (J.), J. Chim. Phys. (1956), 53, 182.
- (29) DEELSTRA (H.), VANDERLEEN (W.) et VERBEEK (F.), Bull. Soc. Chim. Belg. (1963), 72, 632.
- (30) DEMING (W.E.), "Statistical Adjustment of Data", J. Wiley and Son , New York (1948).
- (31) DE PAUW (A.) et GEUSKENS (G.), Bull. Soc. Chim. (1964), 2972.
- (32) DEY (A.K.) et BATTACHARYA (A.K.), Z. physik. Chem. (1952), 200, 33.
- (33) DOBBIE (H.) et KERMACK (W.O.), Biochem. J. (1955), 59, 240.
- (34) DYRSSEN (D.), INGRI (N.) et SILLEN (L.G.), Acta Chem. Scand. (1961) 15, 694.
- (35) FAUCHERRE (J.) et PETITFAUX (C.), Bull. Soc. Chim. (1965), 347.
- (36) FLASHKA (H.), "E.D.T.A. Titrations : An Introduction to the Theory and the Practice", Pergamon Press, Londres (1959).
- (37) FREEMAN (M.C.) et SNOW (M.R.), NITTA (I.) et TOMITA (K.), Acta. Cryst. (1964) 17, 1463.
- (38) GRINBERG (A.A.), "An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds", Pergamon Press, Londres (1962).
- (39) GUTIEREZ-FLORES (R.R.) et TREMILLON (B.), Bull. Soc. Chim. (1963) 2878.
- (40) INGRI (N.) et SILLEN (L.G.), Acta. Chem. Scand. (1962), 16, 159.
- (41) IRVING (H.) et PETTIT (L.D.), J. Chem. Soc. (1963), 1546.
- (42) IZATT (R.M.), WRATHALL (J.W.) et ANDERSON (K.P.), J. phys. Chem. (1961), 65, 1914.
- (43) JORGENSEN (S.M.), J. prakt. Chem. (1890), 41, 440.
- (44) KEEFER (R.M.), J. Am. Chem. Soc. (1946), 63, 2329.
- (45) KIDA (S.), Bull. Chem. Soc. Japan (1960), 33, 1365.
- (46) KIDA (S.), Bull. Chem. Soc. Japan (1961), 34, 962.
- (47) KOMAR (N.P.), Uch. Zap. Kharkovsk Gos. Univ. 133 Tr. Khim. Fak. i. Nauchn. Issled. Inst. Khim. (1963), 19, 66.
- (48) KONOVALOV (D.P.), Zhur. Russ. Fiz. - Khim. obshchestva (1899), 31, 910 ; 985.
- (49) LEDEN (I.), Z. physik. Chem. Leipzig (1941), 188 A, 160.
- (50) LEFEBVRE (J.), C.R. Acad. Sci. (1955), 241, 1037 ; 1295.
- (51) LEFEBVRE (J.), J. Chim. phys. (1957), 54, 553.
- (52) LEY (H.), Ber. deutsch. Chem. Gesell. (1909), 42, 354.
- (53) MAKI (N.), KIDA (S.) et TSUCHIDA (R.), Bull. Chem. Soc. Japan (1959) 32, 573.
- (54) MARTIN (R.P.), Thèse Lyon (1964).
- (55) MARTIN (R.P.) et PÂRIS (R.A.), Bull. Soc. Chim. (1963), 570.
- (56) MARTIN (R.P.) et PÂRIS (R.A.), C.R. Acad. Sci. (1963), 257, 3932.
- (57) MARTIN (R.P.) et PÂRIS (R.A.), Bull. Soc. Chim. (1963), 1600.

- (58) MARTIN (R.P.) et PÂRIS (R.A.), C.R. Acad. Sci. (1964), 258, 3038.
(59) MARTIN (R.P.) et PÂRIS (R.A.), Bull. Soc. Chim. (1964), 80.
(60) MACKENZIE (H.A.) et MELLOR (D.P.), Australian J. Chem. (1961) 14, 562.
(61) MAZZI (F.), Acta Cryst. (1955), 8, 137.
(62) MERCIER (R.C.) et PÂRIS (M.R.), C.R. Acad. Sci. (1964), 259, 2445.
(63) MERCIER (R.C.), BONNET (M.) et PARIS (M.R.), Bull. Soc. Chim. (1965) (sous presse).
(64) MOYNE (L.) et THOMAS (G.), Anal. Chim. Acta (1964), 31, 583.
(65) NAIR (V.S.K.), Trans. Faraday Soc. (1961), 57, 1988.
(66) NAIR (V.S.K.), Talanta (1962), 9, 27.
(67) NANCOLLAS (G.H.), J. Chem. Soc. (1955), 1458.
(68) NÄSÄNEN (R.), Suomen Kem. (1944), 17 B, 31.
(69) NÄSÄNEN (R.) et PAAKOLA (K.), Suomen Kem. (1961), 34 B 19.
(70) NÄSÄNEN (R.) et MERILAINEN (P.), Suomen. Kem. (1962), 35 B, 79.
(71) PÂRIS (M.), Thèse Lyon (1963).
(72) PLEKHAN (M.I.), Zh. Obshchei Khim. (1948) 1860.
(73) QUINTIN (M.), J. Chim. Phys. (1950) 47, 898.
(74) QUINTIN (M.), C.R. Acad. Sci. (1951), 232, 228.
(75) RAO (G.N.) et SUBRAHMANYA (R.S.), Proc. Indian Acad. Sci. (1964) 60 A, 165.
(76) RAY (P.) et SEN (D.N.), J. Indian Chem. Soc. (1948), 25, 473.
(77) ROSENBLÄTT (F.), Zeit. anorg. Chem. (1932), 204, 351.
(78) ROSSOTTI (F.J.C.) et ROSSOTTI (H.), "The Determination of Stability Constants", Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York (1961).
(79) RYDBERG (J.), Acta Chem. Scand. (1961), 15, 1723.
(80) RYDBERG (J.), et SULLIVAN (S.C.), Acta Chem. Scand. (1959), 13, 186 ; 2057.
(81) SALVADORI (R.), Gaz. Chim. Ital. (1912), 42.I., 458.
(82) SCHWING (J.P.), J. Chim. Phys. (1964), 61, 508.
(83) SEYFART (O.W.) et RAMIS (H.S.), Bol. Soc. Quim. Peru (1962), 28, 62.
(84) SHIMURA (Y.), Bull. Chem. Soc. Japan (1958), 31, 173.
(85) SIDDHANTA (S.K.) et GUHA (M.P.), J. Indian Chem. Soc. (1955), 32, 355.
(86) SILLEN (L.G.), Acta Chem. Scand. (1956), 10, 186.
(87) SILLEN (L.G.), Acta Chem. Scand. (1962), 16, 157.
(88) SOUCHAY (P.), Bull. Soc. Chim. (1949), 16, 122.
(89) SPIKE (C.G.) et PARRY (R.W.), J. Am. Chem. Soc. (1953), 75, 2726 ; 3770.
(90) STACKELBERG (M. von) et FREYHOLD (H. von), Z. Elektrochem. (1940) 46, 120.

- (91) SULLIVAN (J. C.), RYDBERG (J.) et MILLER (W. F.), Acta Chem. Scand. (1959), 13, 2023.
- (92) SWINARSKI (A.) et WOJTCZAK (J.), Acta Chim. Sci. Hung. (1961), 26, 381.
- (93) SWINARSKI (A.) et WOTCZAKOWA (J.), Z. physik Chem. (1963), 223, 345.
- (94) THOMAS (G.), Thèse LYON (1960).
- (95) TOMITA (V. K.) et NITTA (I.), Bull. Chem. Soc. Japan (1961), 34, 286.
- (96) TSUCHIDA (R.) et SHIMURA (Y.), Bull. Chem. Soc. Japan (1956), 29, 311.
- (97) VOSBURGH (W. C.) et COOPER (G. R.), J. Am. Chem. Soc. (1941), 63, 437.
- (98) WATKINS (K. O.) et JONES (M. M.), J. Inorg. Nucl. Chem. (1962), 24, 809.
- (99) WATTERS (J. I.), MASON (J. G.) et AARON (A.), J. Am. Chem. Soc. (1953), 75, 5212.
- (100) WERNER (A.) et BRÄUNLICH (F.), Z. anorg. Chem. (1899), 22, 91.
- (101) WERNER (A.) et GERB (L.), Berl. Ber. (1901), 34, 1719 ; 1739.
- (102) WORMSER (Y.), Bull. Soc. Chim. (1954), 387.
- (103) YATSIMIRSKII (K. B.), "Instability Constants of Complex Compounds" Pergamon Press, Londres (1960).
- (104) YATSIMIRSKII (K. B.) et BUDARIN (L. I.), Russian Jour. of Inorg. Chem. (1962), 7, 560.
- (105) YONEDA (H.), Bull. Chem. Soc. Japan (1956), 29, 319.
- (106) ZAMARAEV (K. I.) et THIKOMIROVA (N. N.), Zh. Strukt. Khim. (1964), 5, 691.

.....TABLE des MATIERES.

	Page :
<u>INTRODUCTION</u>	1
Symboles utilisés	5
<u>CHAPITRE I</u> : Méthodes et techniques expérimentales	7
I. 1. Méthodes de détermination des constantes de stabilité.....	8
I. 1.1. Définition des constantes de stabilité des complexes	8
I. 1.2. Méthode des approximations successives de Bjerrum	10
I. 1.3. Méthode de ROSSOTTI et ROSSOTTI	12
I. 1.4. Méthode de LEDEN	14
I. 1.5. Méthode des moindres carrés	17
I. 2. Méthode de la surface potentiométrique	18
I. 2.1. Principe de la méthode	18
I. 2.2. Applications	20
I. 2.2.1. Variations de dilution	20
I. 2.2.2. Variations de la quantité d'un des constituants	21
I. 2.3. Utilisation pratique	21
I. 2.4. Conditions d'application et intérêt	23
I. 2.5. Utilisation de la fonction de formation de BJERRUM	24
I. 2.6. Notion de surface réduite	25
I. 3. Techniques expérimentales	26
I. 3.1. Mesures de pH	26
I. 3.2. Réactifs	27
I. 3.2.1. Tampons	27
I. 3.2.2. Perchlorates	27
I. 3.2.3. Agents chélatants	28
<u>CHAPITRE II</u> : Les systèmes simples	29
II. 1. Les complexes amminés cuivriques	30
II. 1.1. Constante d'ionisation de l'ion ammonium	31
II. 1.2. Détermination de p Cu par la surface potentiométrique	33
II. 1.3. Détermination des constantes de stabilité.	
Méthode de LEDEN	39

	<u>Page:</u>
II. 1.4. Méthode des approximations successives de BJERRUM	49
II. 1.5. Méthode des moindres carrés	56
II. 1.6. Comparaison des résultats	58
II. 1.7. Détermination directe de la constante globale à l'aide de la surface potentiométrique	59
II. 2. : Les chélates cuivriques de la glycine et de l'acide sulfo-5- salicylique	61
II. 2.1. Constantes d'ionisation de la glycine et de l'acide sul- fosalicylique	62
II. 2.1.1. Constante acide K_2^H	63
II. 2.1.1.1. Glycine	63
II. 2.1.1.2. Acide sulfosalicylique	64
II. 2.1.2. Constante basique K_1^H	65
II. 2.2. Constante de stabilité des chélates	66
II. 2.2.1. Chélates cuivriques de la glycine	67
II. 2.2.2. Chélates cuivriques de l'acide sulfo-5-salicy- lique	74
<u>CHAPITRE III</u> : Les systèmes mixtes	81
III. 1. : Détermination de p_{Cu} par la surface potentiométrique	83
III. 1.1. Système cuivre-ammoniac-glycine	83
III. 1.2. Système cuivre-ammoniac-acide sulfo-5-salicylique	90
III. 2. : Calcul des concentrations en coordinats libres	97
III. 3. : Détermination des constantes de stabilité des chélates complexes	99
III. 3.1. Méthode	99
III. 3.2. Système cuivre-ammoniac-glycine	99
III. 3.3. Système cuivre-ammoniac-acide sulfosalicylique	102
III. 4. Répartition des espèces dans la solution	104
III. 4.1. Système cuivre-ammoniac-glycine	106
III. 4.2. Système cuivre-ammoniac-acide sulfosalicylique...	107
<u>CHAPITRE IV</u> : Etude des composés à l'état solide.....	113
IV. 1. : Isolement des complexes à l'état solide	114
IV. 1.1. Les complexes simples	114

	<u>Page :</u>
IV. 1.1.1. Sulfate de tétrammine-cuivre(II)	114
IV. 1.1.2. Bis.glycinato-cuivre(II)	114
IV. 1.1.3. Bis.sulfosalicylato cuprate d'ammonium....	114
IV. 1.2. Les espèces mixtes	115
IV. 1.2.1. Sulfate de glycinate diammine cuivre(II)....	115
IV. 1.2.2. Sulfosalicylato diammine cuprate d'ammo- nium	115
IV. 2. : Analyse thermogravimétrique	115
<u>CONCLUSIONS</u>	121
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	127
<u>TABLE des MATIERES</u>	131

Vu :

Les Membres du Jury,

R. PÂRIS
J-C. MERLIN
G. THOMAS.

Vu et approuvé.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 6 Octobre 1965.

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS.

